Untersuchungen an aliphatischen Homoallylverbindungen

Dissertation

zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
Der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Klaus Görler

aus Unterwirbach

1965

8218

Untersuchungen an aliphatischen Homoallylverbindungen

Dissertation
zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

Der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Klaus Görler
aus
Unterwirbach

1965

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung:	22. Juli 1965
Dekan:	Prof. Dr. Dr. G. Weitzel
1. Berichterstatter:	Doz. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Eu. Müller

Meinen lieben Eltern in herzlicher
Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf
Veranlassung und unter Anleitung
von Herrn Dozent Dr. Michael Hanack
am Pharmazeutisch-chemischen Institut der
Universität Tübingen ausgeführt.

Herrn Dozent Dr. Michael Hanack
möchte ich für Anleitung und
Unterstützung dieser Arbeit
sehr herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Aufgabe der vorliegenden Arbeit	14
	1. Untersuchung des Allylcarbinylsystemes	14
	2. Untersuchung des 3-Penten-1-yl-systemes	14
	3. Untersuchung des Cyclopropylcarbinylsystemes	15
	4. Untersuchung des substituierten Cyclopropylcarbinylsystemes	15
	5. Kinetische Messungen	15
III.	Synthesen und Ergebnisse der Umlagerungsreaktionen	16
	1. Das Allylcarbinylsystem	16
	1.1 Darstellung von Buten-1-ol-4	16
	1.2 Bildung des p-Toluolsulfonates und des ß-Naphthylsulfonates des Buten-1-ol-4	16
	1.3 Solvolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	17
	2. Das 3-Penten-1-yl-system	21
	2.1 Darstellung von 3-Penten-1-ol	21
	2.2 Bildung des p-Toluolsulfonates und des ß-Naphthylsulfonates des 3-Penten-1-ols	23
	2.3 Solvolyse des 3-Penten-1-yl-toluolsulfonates	23
	2.4 Umsetzung von 3-Penten-1-yl-halogenid mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und mit Silberoxid	25
	2.5 Synthese des methylsubstituierten 3-Penten-1-yl-systemes	25
	2.6 Umsetzung des substituierten 3-Penten-1-yl-halogenides mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und mit Silberoxid	25
	2.7 Solvolyse des Methyl-2-penten-2-yl-5-p-nitrobenzoates	27
	2.8 Verseifung des Acetoxy-5-methyl-2-pentens-2	28
	3. Das Cyclopropylcarbinylsystem	31
	3.1 Darstellung von Methylcyclopropylcarbinol	31

Seite

3.2 Darstellung des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates 31
3.3 Solvolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates 32
3.4 Synthese des Dimethylcyclopropylcarbinols 32
4. Das substituierte Cyclopropylcarbinylsystem 35
4.1 Synthese des Chlormethylcyclopropylketons 35
4.2 Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon 36
4.3 Darstellung von Brommethylcyclopropylketon 36
4.4 Weitere Austauschversuche von Chlor und Brom gegen Fluor 37
4.5 Darstellung der halogensubstituierten Methylcyclopropylcarbinole 38
4.6 Hydrolysebeständigkeit der Halogenmethylcyclopropylketone und Darstellung von Derivaten dieser Verbindungen 39
4.7 Darstellung des Fluoracetons 40
4.8 Hydrolysebeständigkeit des Fluoracetons 40
4.9 Darstellung des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates 41
4.10 Solvolysen des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates 41
4.11 Hydrolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinols 42
4.12 Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure 42

IV. Zusammenfassung 45

Experimenteller Teil

	Seite
I. Das Allylcarbinylsystem	49
1. Darstellung von Buten-1-ol-4	49
2. Darstellung von Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonat	50
3. Darstellung von Buten-1-yl-4-ß-naphthylsulfonat	51
4. Umsetzungen des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	52
4.1 Acetolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	52
4.2 Verseifung der Acetate von der Acetolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	53
4.3 Formolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	54
4.4 Verseifung der Formiate von der Formolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	54
4.5 Methanolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates	54
II. Das 3-Penten-1-yl-system	56
1. Darstellung von 3-Penten-1-ol	56
2. Weiterer Weg zur Synthese von 3-Penten-1-ol	58
3. Darstellung von 3-Penten-1-yl-p-toluolsulfonat	59
4. Methanolyse des 3-Penten-1-yl-p-toluolsulfonates	60
5. Darstellung der Äther von Methylcyclopropylcarbinol und 3-Penten-1-ol	61
6. Umsetzung von Brom-5-penten-2 mit Kaliumcarbonat und Silberoxid	61
7. Darstellung von Methyl-2-penten-2-ol-5	62
8. Darstellung von Methyl-2-penten-2-yl-5-p-toluolsulfonat	64
9. Darstellung von Methyl-2-penten-2-yl-5-ß-naphthylsulfonat	65
10. Umsetzung von Brom-5-methyl-2-penten-2 mit Kaliumcarbonat und Silberoxid	65
11. Verseifung des p-Nitrobenzoates von Methyl-2-penten-2-ol-5	66
12. Verseifung des Acetoxy-5-methyl-2-penten-2	67
13. Hydrierung des Methyl-2-penten-2-ols-5	67
14. Darstellung von 2-Methyl-pentanyl-ß-naphthylsulfonat	67

	Seite
III. Das Cyclopropylcarbinylsystem	69
1. Darstellung von Methylcyclopropylcarbinol	69
2. Darstellung des p-Toluolsulfonates vom Methylcyclopropylcarbinol über das Alkoholat	69
3. Darstellung von Methylcyclopropylcarbinyl-p-nitrobenzoat	70
4. p-Nitrobenzoat von Methylcyclopropylcarbinol, der aus dem Brom-5-penten-2 mit Silberoxid gewonnen wurde	71
5. Umsatz des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates	71
5.1 Hydrolyse	71
5.2 Acetolyse	72
5.3 Reduktion der Acetate von der Acetolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates	72
6. Darstellung von Methylcyclopropylcarbinylacetat	72
7. Umsatz des Methylcyclopropylcarbinylacetates	73
7.1 Acetolyse	73
7.2 Reduktion des Acetolyseproduktes vom Methylcyclopropylcarbinylacetat	73
8. Darstellung von Dimethylcyclopropylcarbinol	74
9. Darstellung von Dimethylcyclopropylcarbinyl-p-nitrobenzoat	74
IV. Das substituierte Cyclopropylcarbinylsystem	76
1. Darstellung von Cyclopropancarbonsäurechlorid	76
2. Darstellung von Chlormethylcyclopropylketon	76
3. Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon	77
4. Darstellung von Brommethylcyclopropylketon	78
5. Austauschversuch von Chlor gegen Fluor beim Chlormethylcyclopropylketon	78
6. Austauschversuch von Brom gegen Fluor beim Brommethylcyclopropylketon	79
7. Reduktion von Fluormethylcyclopropylketon zum Fluormethylcyclopropylcarbinol	79
8. Reduktion von Chlormethylcyclopropylketon zum Chlormethylcyclopropylcarbinol	80

Seite

9. Reduktion von Brommethylcyclopropylketon zum Brommethylcyclopropylcarbinol 81
10. Untersuchung auf Hydrolysebeständigkeit der dargestellten Halogenmethylcyclopropylketone 81
11. Weitere Untersuchungen über Hydrolysebeständigkeit des Fluormethylcyclopropylketons 82
12. Darstellung des p-Toluolsulfonates vom Fluormethylcyclopropylcarbinol über das Alkoholat 83
13. Umsetzung des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates 85
13.1 Hydrolyse 85
13.2 Acetolyse 85
13.3 Reduktion der Acetate von der Acetolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates 85
14. Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure zur Darstellung von 1-Fluor-5-brom-penten-2 86
15. Umsetzung von Brommethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Zinkbromid 89
16. Hydrolyse der Dibromverbindung 90
17. Oximierung des Fluormethylcyclopropylketons 90
18. Semicarbazondarstellung von Fluormethylcyclopropylketon 92
19. Darstellung von Acetylfluorid 92
20. Darstellung von Fluoraceton mit Acetylfluorid 92
21. Darstellung von Fluoraceton mit Acetylchlorid 93
22. Hydrolysebeständigkeit des Fluoracetons 93
23. Semicarbazon vom Fluoraceton 94
24. Oximierung des Fluoracetons 94
25. Darstellung von Cyclobutanol 95

V. Kinetische Messungen 96

VI. Anhang mit Abbildungen der Infrarotspektren, Gaschromatogrammen und Diagrammen der kinetischen Messungen 103

THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung.

Im Jahre 1911 stiessen N. Kishner und W. Klawikordow[1] erneut auf ein wenige Jahre zuvor von O. Wallach[2] bereits gefundenes und beschriebenes Phänomen. Beide Autoren konnten bei der Umsetzung von Dimethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure die Bildung eines ungesättigten aliphatischen Bromides feststellen. Die bei der Reaktion eintretende Ringöffnung war eindeutig. Die Bildung der der Bromverbindung analogen Chlorverbindung, ebenfalls ausgehend von dem Dimethylcyclopropylcarbinol, gelang dagegen erst im Jahre 1945[3]. Die Umkehrung dieser Reaktion, also die Bildung von Dimethylcyclopropylcarbinol durch Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Methyl-2-penten-2-yl-5-chlorid, die bereits 1928 von P. Bruylants und A. Dewael[4] durchgeführt wurde, stellte eine neue Art von Cyclisierung dar. S. Winstein und Mitarbeiter[5] sowie R.M. Dodson und B.M. Riegel[6] beschreiben die Erscheinung dieser Cyclisierung durch eine besondere Art von Zwischenstufe bei dieser Reaktion und sprechen von einem "mesomeren Kation" bezw. "Hybrid-Ion". Diese beiden gewählten Formulierungen sind letztlich nur verschiedene Schreibweisen des gleichen Ions und sollen den Zwischenzustand, der bei der Reaktion durchschritten wird, charakterisieren. J.D. Roberts mit Mitarbeitern[7] fan-

---

1) N. Kishner und W. Klawikordow, J.Russ.Phys.Chem.Soc. 43, 595 (1911).

2) O. Wallach, Liebigs Ann.Chem. 357, 65 (1907); 360, 94 (1908).

3) T.A. Faworskaja und A.S. Fridman, J.Gen.Chem.(U.S.S.R.) 15, 421 (1945); C.A. 40, 4655 (1946).

4) P. Bruylants und A. Dewael, Bull.Sci.Acad.Roy.Belg.(5), 14, 140 (1928).

5) S. Winstein und R. Adams, J.Amer.chem.Soc. 70, 838 (1948).
S. Winstein und A.H. Schlesinger, ebenda 70, 3528 (1948).

6) R.M. Dodson und B.M. Riegel, J.Org.Chem. 13, 424 (1948).

7) J.D. Roberts, E.R. Trumbull, W. Bennett und R. Armstrong, J.Amer.chem.Soc. 72, 3116 (1950).
J.D. Roberts, W. Bennett und R. Armstrong, ebenda 72, 3329 (1950).

den im Jahre 1950 eine wichtige Gruppe von Cyclisierungsreaktionen, für die sie vorschlugen, dass sie alle über ein gleichartiges intermediäres Kation verlaufen. Bei der Hydrolyse von endo- und exo-5-Norbornylchlorid konnten die Autoren die Bildung von 80-90 % 2-Nortricyclylalkohol feststellen, bei der Acetolyse der entsprechenden p-Brom-benzolsulfonate ebenfalls 80-90 % 2-Nortricyclylacetat. Sie interpretieren diese Ergebnisse durch die Annahme des intermediären Auftretens eines Gleichgewichtes nichtklassischer "Dehydronorborniumionen". Sie sprachen von einer dabei auftretenden "hyperkonjugierenden Resonanz". Die Reaktion wurde dann später von Winstein, Walborsky und Schreiber[8] als "Homoallyl-Umlagerung" bezeichnet. Der Ausdruck "Homoallyl-Resonanz"[9], der auch in diesem Zusammenhang geprägt wurde, leitet sich von der Analogie zur Allyl-Resonanz ab.

Nach dem heutigen Wissen findet dann eine Homoallylumlagerung statt, wenn eine intramolekulare Addition eines Carbeniumions an eine 3-ständige Doppelbindung möglich ist. Aus diesen Umlagerungen resultieren bei geeigneten Reaktionsbedingungen Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylverbindungen.

Seit der Wiederaufnahme der Versuche von Demjanow[10], der bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinylamin oder Cyclobutylamin mit salpetriger Säure eine Mischung von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol neben offenkettigen Produkten gefunden hatte, durch J.D. Roberts und R.H. Mazur[11] im Jahre 1951 ist eine grosse Anzahl von Arbeiten über Homoallyl-Systeme mit theoretisch interessanten Ergebnissen erschienen. Es ist jedoch bis zum heutigen Tag noch nicht gelungen, einen einheitlichen Mechanismus für die Umlagerung anzugeben.

---

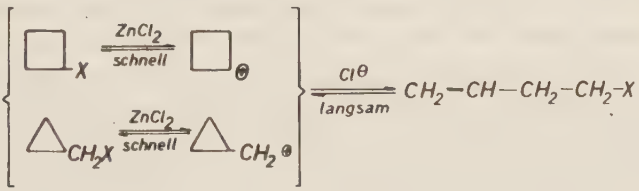
8) S. Winstein, H.M. Walborsky und K. Schreiber, J.Amer.chem Soc. 72, 5795 (1950).

9) M. Simonetta und S. Winstein, ebenda 76, 18 (1954).

10) N.J. Demjanow, Ber.Dtsch.chem.Ges., 40, 4393 (1907).

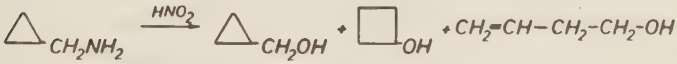
11) J.D. Roberts und R.H. Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 2509 (1951).

Bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol mit einem Gemisch aus Salzsäure und Zinkchlorid, dem sogenannten Lucas-Reagenz[12] erhielten Roberts und Mazur ausschliesslich Buten-1-yl-4-chlorid.



I

Bei der Desaminierung der entsprechenden Amine konnten sie jeweils ungefähr gleiche Teile Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol neben etwa 5 % Buten-1-ol-4 isolieren.



II

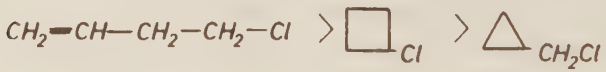
Die unterschiedliche Produktzusammensetzung beider Reaktionen rührt daher, dass es sich im ersten Fall um eine sogenannte "thermodynamisch"+) kontrollierte Reaktion handelt, bei der sich

---

+) Unter einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion versteht man einen reversiblen Reaktionsablauf, bei dem das Mengenverhältnis der Produkte nicht von der Geschwindigkeitsverteilung der Reaktion, sondern nur vom Energieinhalt der entstehenden Produkte abhängig ist.

12) H.C. Lucas, J.Amer.chem.Soc. 52, 802 (1930).

das Endprodukt prinzipiell wieder zurück umlagern kann. Es wird sich also durch eine reversible Gleichgewichtseinstellung schliesslich das thermodynamisch stabilste Produkt bilden. Im zweiten Fall haben wir es mit einer "kinetisch"++) kontrollierten Reaktion zu tun, die irreversibel verläuft und zu einem nicht mehr umlagerungsfähigen Endprodukt führt. Zum Studium der Umlagerungen wird man sich aus diesen Gründen meist kinetisch kontrollierter Reaktionen (Aminverkochung, Solvolyse geeigneter Ester) bedienen, da bei diesen Umlagerungen mit Produkten verschiedener Stabilität zu rechnen ist. So wurde beispielsweise ein Gemisch aus zwei Teilen Cyclopropylcarbinylchlorid und einem Teil Cyclobutylchlorid in kurzer Zeit durch Lucas-Reagenz zu Cyclobutyl- und Homoallylchlorid, nach längerer Reaktionszeit vollständig zu Homoallylchlorid isomerisiert[11]. Es ergibt sich somit das Stabilitätsverhältnis



III

Durch kinetische Messungen dieser Chloride konnten Roberts und Mazur[11] feststellen, dass die Bildung des Cyclopropylcarbinylkations noch leichter erfolgt als die des Allylkations, die des Cyclobutyl- und Homoallylkations erheblich langsamer, jedoch mit noch merkbarer Beschleunigung. Diese Tatsache kann man aus den Solvolysekonstanten der Halogenide entnehmen. Sie betragen in Äthanol/Wasser (1:1) bei Buten-1-yl-4-chlorid 0,006 h^{-1} (90^{o}),

---

++) Unter einer kinetisch kontrollierten Reaktion versteht man grundsätzlich einen irreversiblen Reaktionsablauf, bei dem die entstehenden Produkte unabhängig von ihrer thermodynamischen Stabilität nur auf Grund der Geschwindigkeitsverteilung gebildet werden.

bei Cyclobutylchlorid 0,017 h^{-1} (50°), bei Cyclopropylcarbinylchlorid 0,45 h^{-1} (50°), bei Allylbromid 0,013 h^{-1} (25°).

Bergstrom und Siegel[13] erbrachten durch kinetische Messungen den Beweis einer 10 mal bezw. 1000 mal schnelleren Solvolysegeschwindigkeit des Cyclopropylcarbinylbenzolsulfonates in Äthanol bei 20° im Vergleich zu der entsprechenden Allyl- bezw. Homoallylverbindung.

Sneen und Baron[14] erbrachten ebenfalls einen Beweis für das Auftreten eines durch Ladungsdelokalisierung besonders energiearmen Kations bei der Umlagerung. Sie fanden eine 179 mal schnellere Solvolysegeschwindigkeit des α-Phenyl-cyclopropylcarbinyl-p-nitrobenzoates in 60-proz. Aceton/Wasser bei 65° im Vergleich zu α-Methyl-cyclopropylcarbinyl-p-nitrobenzoat. α-p-Tolyl-cyclopropyl-carbinyl-p-nitrobenzoat solvolysiert unter gleichen Bedingungen und Vergleich sogar 2140 mal schneller.

Zur Erklärung der Reaktionsprodukte, die sich bei Carbeniumionenreaktionen aus Homoallyl-, Cyclopropylcarbinyl- oder Cyclobutylverbindungen bilden, lassen sich verschiedene Modelle heranziehen. Seit den grundlegenden Arbeiten von J.D. Roberts sowie von S. Winstein hat sich, wie weiter unten im einzelnen auseinandergesetzt wird, die Vorstellung weitgehend durchgesetzt, dass die Produkte der Umlagerung aus einem oder aus mehreren in einem schnellen Gleichgewicht stehenden "nichtklassischen" Carbeniumion als Zwischenstufe entstehen. Mit dieser durch Ladungsdelokalisierung stabilisierten Zwischenstufe wurden auch die kinetischen Ergebnisse dieser Systeme erklärt.

Ein weiteres Modell zur Erklärung der Umlagerungsreaktionen er-

---

Anmerkung: Auf die Einwände, die von anderen Autoren gegen die nichtklassische Formulierung der Carbeniumionen bei Umlagerungsreaktionen erhoben worden sind, soll hier nicht eingegangen werden. Vergl. z.B. H.C. Brown, "The Transition State", Special Publication Nr. 16, The Chemical Society, London, 1962, 140.

13) C.G. Bergstrom und S. Siegel, J.Amer.chem.Soc. 74, 145 (1952).

14) R.A. Sneen und A.L. Baron, ebenda 83, 614 (1961).

gibt sich dann, wenn man die Stabilitäten der sich bildenden Carbeniumionen mit in die Betrachtung einbezieht[15]. Hierbei erfolgt die Interpretation der Produktzusammensetzung im Gegensatz zu dem Modell von Roberts und Winstein nicht direkt aus einem nichtklassischen Kation.

Wie erwähnt hat J.D. Roberts den Versuch unternommen, die ungewöhnlich hohe Solvolysegeschwindigkeit von Cyclopropylcarbinylderivaten durch die Annahme von nichtklassischen Kationen bei der Reaktion zu erklären. Gleichzeitig wird durch Nachbargruppenwirkung die Ausbildung neuer intramolekularer Bindungen ermöglicht. Roberts und Mazur[11] trugen dieser Annahme auf Grund ihrer Beobachtungen einer immer ähnlichen Produktzusammensetzung bei den Cyclopropylcarbinyl- wie Cyclobutylhalogenid-Solvolysen dadurch Rechnung, dass sie diesen Ionen zunächst eine einheitliche und symmetrische Struktur zuschrieben[16].

IV

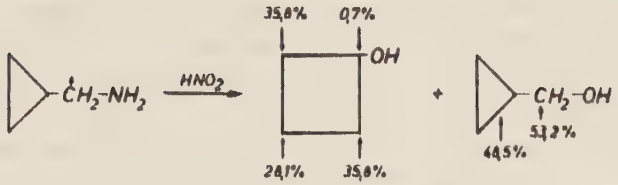
Dieses "Tricyclobutoniumion" müsste nun an drei C-Atomen völlig gleich reagieren. Roberts und Mitarbeiter[17] konnten jedoch später bei der Desaminierung von C^{14}-markierten Cyclopropylcarbinylamin zeigen, dass das ursprüngliche Bild etwas modifiziert werden musste, da sich die Aktivität der vier Kohlenstoffatome in allen Reaktionsprodukten jeweils in verschiedenem Masse verteilt.

---

15) M. Hanack und H.J. Schneider, Tetrahedron, 20, 1863 (1964).

16) J.D. Roberts und R.H. Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73, 3542 (1951).

17) R.H. Mazur, W.N. White, D.A. Semenow, C.C. Lee, M.S. Silver und J.D. Roberts, ebenda 81, 4390 (1959).

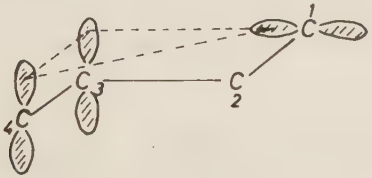


V

Aus diesem Befund heraus schlugen sie als Zwischenzustand ein sich rasch, mit verschiedener Geschwindigkeit einstellendes Gleichgewicht dreier pyramidaler "Bicyclobutoniumionen" mit ebenfalls delokalisierter Ladung vor[17)18)].

VI

Die Bildung des Bicyclobutoniumions kann auch aus einem Homoallylkation erfolgen. Dabei kommt es zur Überlappung des sich ausbildenden vakanten p-Orbitals des funktionellen C-Atomes mit den beiden Orbitalen der Doppelbindung.



VII

---

18) E.F. Cox, M.C. Caserio, M.S. Silver und J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 2719, 3671 (1961).

Es erhebt sich die Frage, welche sterischen Voraussetzungen für eine Umlagerung der Homoallylverbindungen notwendig sind. Damit eine 1,3-Wechselwirkung zwischen der positiven Ladung des Carbeniumions und der Doppelbindung, d.h. eine Delokalisierung des π-Elektronenpaares der Doppelbindung und der positiven Ladung möglich wird (siehe VIII), muss das die positive Ladung tragende C-Atom eine günstige Konformation einnehmen[19]. Bei offenkettigen aliphatischen Homoallylkationen sind zwei Konformationen 1 und 2 denkbar. Da der Energieunterschied zwischen diesen beiden Konformeren gering ist, kann man auf Grund der freien Drehbarkeit um die C_2-C_3-Achse das "gewinkelte" Isomere schon bei Raumtemperatur annehmen, so dass ein Gleichgewicht mit der gestreckten Form vorliegt. In der gewinkelten Form liegen die Achsen des vakanten p-Orbitals am C_1 und des p-Orbitals am C_3 in der durch die Atome C_1-C_2-C_3 gegebenen Ebene. Damit ist eine maximale Überlappung möglich. Die Resonanzenergie aus der Delokalisierung liefert die zur Verkleinerung des Winkels zwischen den Atomen C_1-C_2-C_3 erforderliche Energie. Der aus der anti-Konformation in 2 abdissoziierende Substituent am C_1-Atom hat die p-Orbitale am C_1 und C_3 im Rücken. Damit wird bereits vor der vollständigen Solvatation aber noch während des Dissoziationsvorganges die Ladungsdelokalisierung, d.h. die Überlappung möglich.

1 ⇌ 2

VIII

---

19) M. Simonetta und S. Winstein, J.Amer.chem.Soc. 74, 145 (1952).

Bei einer Nachbargruppenbeteiligung[20)21)] (im Englischen "neighbouring group participation") greift nun eine dem Reaktionszentrum benachbarte Gruppe, wenn sie in sterisch günstiger Lage sich befindet, dadurch in das Reaktionsgeschehen ein, dass sie während des Reaktionsablaufes eine volle oder partielle Bindung zum Reaktionszentrum eingeht. Wenn diese Beteiligung während des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes eintritt, dann verläuft die Reaktion im allgemeinen viel schneller als solche ohne Nachbargruppenbeteiligung. Nahezu alle funktionellen Gruppen können eine derartige Beteiligung geben. Einen Beweis dieser Tatsache kann man aus der Konfigurationserhaltung am asymmetrischen Kohlenstoffatom oder am Auftreten von Umlagerungsprodukten nach einer chemischen Reaktion ersehen.

Für das Zustandekommen einer beispielsweise zum Dreiring führenden Bindung sind zusammengefasst verschiedene Faktoren von Bedeutung:

1.) Die Reaktionen, die am C_1-Atom ablaufen, müssen den Charakter einer S_N1-Reaktion haben.

2.) Das sich ausbildende Homoallylkation muss eine günstige Konformation einnehmen.

3.) Der vom C_1-Atom sich ablösende Substituent X muss die anti-Lage in Bezug auf die Doppelbindung einnehmen.

Bei ungesättigten aliphatischen Verbindungen, also beispielsweise bei Homoallylderivaten führt die freie Drehbarkeit der Bindungen C_1-C_2 und C_2-C_3 hauptsächlich zur thermodynamisch stabileren, gestreckten Form. Diese Konstellation ist ungünstig für eine Beteiligung der π-Elektronen. Eine Beteiligung der Doppelbindung an nucleophilen Substitutionsreaktionen am C_1-Atom ist deshalb nach Ruzicka[22)] kaum zu erwarten. Die Ergebnisse dieser Arbeit widerlegen jedoch die-

---

20) A. Streitwieser jr., Chem. Rev. 56, 571 (1956).

21) A. Lwowski, Angew.Chem. 70, 483 (1958).

22) J.W. Rowe, A. Melera, D. Arigoni, O. Jeger und L. Ruzicka, Helv.chim.Acta 40, 1 (1957).

se Ansicht. Zusammenfassend kann man sagen: die Homoallyl-Resonanz-Vorstellung vermag zwar kinetische Ergebnisse zu erklären, ergibt aber kein völlig klares Bild von dem Verlauf der eigentlichen Umlagerung bei substituierten Homoallylverbindungen.

Für eine Homoallylumlagerung sind nach den Vorstellungen von Roberts drei Punkte bestimmend:
1.) die Ausbildung eines Bicyclobutoniumions,
2.) die Ladungsverteilung in diesem Ion und
3.) die Substitution auf Grund dieser Ladungsverteilung.
Auf diese Weise kann man aus jedem der drei erwähnten Bicyclobutoniumionen durch Substitution und bei natürlich gleichzeitiger Fixierung der delokalisierten Elektronen zwischen den C-Atomen die Bildung des Cyclopropylcarbinyl-, des Cyclobutyl- und des Homoallylsystems erklären.

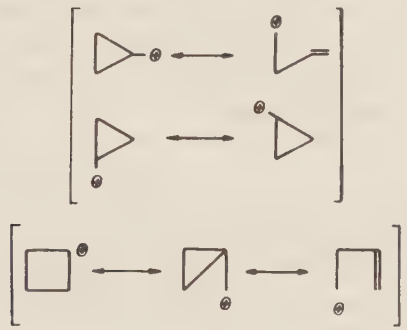
Roberts und Mitarbeiter[23] versuchten nun weiterhin den Einfluss eines Substituenten auf die Ladungsverteilung nachzuweisen. Sie konnten bei der Desaminierung von 1-Cyclopropyl-1-methyl-carbinylamin und 2-Methylcyclobutylamin die Bildung von 1-Cyclopropyl-1-methyl-carbinol nachweisen. Die Erklärung des Auftretens dieses Reaktionsproduktes erbrachten die Autoren durch die Annahme einer Konzentrierung der positiven Ladung durch die Methylgruppe am Substitutionsort.

Das Bicyclobutoniumion und ähnlich formulierte Strukturen als nichtklassische Kationen ergeben sich aus der Ladungsdelokalisierung bei gleichzeitiger Verkleinerung der Bindungswinkel und können als Ionen angesehen werden, die durch eine Valenzisomerie miteinander verbunden sind. Man trifft häufig auf Erklärungen der Homoallylumlagerung durch Angabe "mesomerer" Strukturen. Diese Formen entstehen aber nicht durch Verschiebung von π-Elektronen, sondern durch Lösung und anschliessende Umordnung von C-C-Bindungen mit - auch im Drei-

---

23) M.S. Silver, M.C. Caserio, H.E. Rice und J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 614 (1961).

ring[24] - ausgeprägten σ-Charakter[25].



24)25)

IX

Wie oben erwähnt, lässt sich das Bicyclobutoniumionenmodell modifizieren, indem man die Stabilitäten der isomeren Carbeniumionen in die Betrachtungen mit einbezieht. Dazu seien einige Überlegungen erwähnt.

Die Ladungsdelokalisierung eines Carbeniumions muss nicht immer eine Isomerisierung zur Folge haben, wohl aber eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie und damit eine Erhöhung der Solvolysekonstante. Die Ausbildung eines Carbeniumions wird beispielsweise von einem Phenylsubstituenten erleichtert, und zwar durch Übernahme eines Teiles der entstehenden positiven Ladung. Diese Verteilung hat jedoch nicht zur Folge, dass die nachfolgende Substitution auch nur zu einem Teil am Phenylrest erfolgt.

---

24) C.A. Coulson und T.H. Goodwin, J.Chem.Soc.(London) 1962, 2851.

25) W. Hückel, Theoretische Grundlagen der org. Chemie, 2.Bd. Seite 466 ff. (8.Auflage 1957).

26) A. Streitwieser, Chem.Rev. 56, 711 (1956).

27) E. Vogel, Angew.Chem. 72, 4 (1960).

28) R.A. Sneen und A.L. Baron, J.Amer.chem.Soc. 83, 614 (1961).

Solvolysegeschwindigkeit und Isomerisierungstendenz entsprechen sich nicht immer. Es sind Fälle bekannt, in denen Homoallylverbindungen sehr schnell solvolysieren, jedoch bei der Solvolyse keine entsprechende Umlagerung erfahren[17)29)30)]. Im Gegensatz hierzu kann man weitgehende Isomerisierungen auch dann beobachten, wenn die Solvolysegeschwindigkeit der ungesättigten Verbindung im Vergleich zum gesättigten System geringfügig erhöht ist[31-35)].

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte hängt meist stark von der Natur der jeweiligen Ausgangsverbindung ab. Man kann also nicht nur einen Zwischenzustand, der bei der Reaktion durchschritten wird, annehmen. Wenn sich das Gleichgewicht der drei Bicyclobutoniumionen sowohl aus der Cyclopropylcarbinyl- wie aus der Cyclobutyl- und Allylcarbinylverbindung bildet, sollte man immer die gleiche Produktzusammensetzung finden. Das ist nicht der Fall. Ausgangsverbindung und Reaktionsbedingungen sind die wesentlichen Faktoren für die Produktzusammensetzung.

Das Bicyclobutoniumionenmodell vermag wohl die Bildung von Cyclopropyl- und Cyclobutylverbindungen aus Homoallylverbindungen zu erklären, nicht aber Fünf- und Sechsringverbindungen aus dem entsprechend ungesättigt gebautem System[36)].

Eine eingehende Diskussion eines möglichen Reaktionsschemas

---

29) S. Winstein und E.T. Stafford, J.Amer.chem.Soc. 79, 505 (1957).

30) W.J.A. van den Heuvel, R.H. Moriarty und E.S. Wallis, J.Org.Chem. 27, 725 (1962).

31) S. Winstein, H.M. Walborsky und K. Schreiber, J.Amer. chem.Soc. 72, 5795 (1950).

32) H.L. Goering und W.D. Closson, ebenda 83, 3511 (1961).

33) C. Cope und P.E. Peterson, ebenda 81, 1643 (1959).

34) P.D. Bartlett und S. Bank, ebenda 83, 259 (1961).

35) S. Winstein und P. Carter, ebenda 83, 4485 (1961).

36) P.D. Bartlett, Liebigs Ann.Chem. 653, 45 (1962).

für die Homoallylumlagerung führte nun zu der Annahme, dass die Bildung der Endprodukte nicht unmittelbar aus einer nichtklassischen Zwischenstufe (z.B. eines oder mehrerer Bicyclobutoniumionen) heraus erfolgt. Zunächst entstehen Ionen oder Ionenpaare mit gerichteter zum Teil delokalisierter positiver Ladung, die die Vorstufe des jeweiligen Isomerisierungsproduktes und andererseits auch dessen primäres Dissoziationsproduktes darstellt. Diese, wenn auch kurzlebigen Ionen, können im eigentlichen Sinne als Reaktionspartner betrachtet werden. Ihre freien Energien würden die Gleichgewichtslagen zwischen ihnen und damit die Produktzusammensetzung bestimmen, da sie im Gegensatz zu dem irreversibel gebildeten Reaktionsprodukt (Alkohol, Äther usw.) in einem reversiblen Gleichgewicht stehen. Die Homoallylumlagerung untersteht damit, von diesem Gesichtspunkt her gesehen, einer thermodynamischen Kontrolle durch die ionische Zwischenstufe.

II. Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Es stehen verschiedene Modelle zur Verfügung, die die Umlagerungsreaktionen am Homoallylsystem und die sich daraus ergebenden Folgeprodukte zu erklären versuchen. Die vorliegende Arbeit soll einen weiteren Beitrag zur Klärung der mechanistischen Fragen liefern. Im Mittelpunkt der Problematik steht die Frage nach der Natur der sich bei der Reaktion bildenden Carbeniumionen. Zur Untersuchung wurden verschiedene Systeme ausgewählt, und zwar nicht nur Homoallylsysteme, sondern auch Cyclopropylcarbinylsysteme. Von der Untersuchung von Cyclobutylsystemen wurde abgesehen, weil, wie sich im Laufe der Arbeit herausstellte, diese sich nur in Sonderfällen bilden.

1. Untersuchung des Allylcarbinylsystemes.

Bei der Umsetzung von Allylcarbinylamin mit salpetriger Säure konnten Roberts und Mazur[16] und Roberts und Renk[37] die Bildung von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol feststellen und durch Isotopenmarkierung die Verteilung der Aktivität analysieren. Bei Solvolysereaktionen der Allylcarbinylhalogenide wurde bislang keine Umlagerung beobachtet[38].

In vorliegender Arbeit sollte nun genauer untersucht werden, ob bei Solvolysen geeigneter Ester des Allylcarbinylsystemes Umlagerung eintritt und wenn ja, in welchen Lösungsmitteln das der Fall ist. Tritt Umlagerung ein, so sollte das Verhältnis der entstehenden Reaktionsprodukte festgestellt und anschliessend der Mechanismus der Umlagerung diskutiert werden.

2. Untersuchung des 3-Penten-1-yl-systemes.

Die Untersuchungen sollten weiterhin auf Solvolysereaktionen

---

37) J.D. Roberts und E. Renk, J.Amer.chem.Soc. 83, 878 (1961)

38) M. Hanack und H. Eggensperger, Liebigs Ann.Chem. 663, 31 (1963).

geeigneter Ester (Toluolsulfonate) von substituierten Homoallylsystemen ausgedehnt werden. Diese Systeme sollten in Bezug auf ihre Umlagerungsfähigkeit, d.h. auf Produktzusammensetzung sowie der Einfluss der substituierten Doppelbindung auf die Kinetik der Solvolyse studiert werden. Es war zu erwarten, dass überwiegend das Cyclopropylcarbinylsystem entstehen sollte. Auch diese Umlagerung sollte in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln studiert werden.

3. Untersuchung des Cyclopropylcarbinylsystemes.

Zum Vergleich sollte die Umlagerungsfähigkeit von Methylcyclopropylcarbinylderivaten unter Solvolysebedingungen untersucht und deren Reaktionsprodukte wiederum in Abhängigkeit von verschiedenen Lösungsmitteln studiert werden.

4. Untersuchung des substituierten Cyclopropylcarbinylsystemes.

Umlagerungsreaktionen von Cyclopropylcarbinylderivaten, die einen stark elektronegativen Substituenten tragen, sind bislang noch nicht untersucht worden. Für diese Untersuchungen wurden das Fluormethyl-, das Chlormethyl- und das Brommethylcyclopropylcarbinol dargestellt und die Reaktionsfähigkeit von geeigneten Derivaten unter Solvolysebedingungen untersucht. Weiterhin sollte auch die Umlagerungsfähigkeit dieser Systeme unter thermodynamischer Kontrolle studiert werden.

5. Kinetische Messungen.

Es wurden kinetische Messungen durchgeführt an den ß-Naphthylsulfonaten von Buten-1-ol-4, Methyl-2-penten-2-ol-5, n-Butanol und 2-Methyl-pentanol zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Die Messungen wurden in absolutem Äthanol durchgeführt und die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bezüglich der gesättigten Systeme verglichen.

III. Synthesen und Ergebnisse der Umlagerungsreaktionen.

1. Das Allylcarbinylsystem.

1.1 Darstellung von Buten-1-ol-4.

Buten-1-ol-4, der sogenannte Homoallylalkohol, wurde nach dem in der Literatur[39] angegebenen Verfahren aus Vinylessigsäure, die leicht durch Verseifung aus dem Allylcyanid gewonnen werden kann, durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther dargestellt. Die Doppelbindung des Systemes bleibt dann erhalten, wenn die Reduktion unter Kühlung oder bei Raumtemperatur durchgeführt wird; höhere Temperaturen und längere Reaktionsdauer haben einen Angriff des Reduktionsmittels an der Doppelbindung und somit die Bildung von n-Butanol zur Folge. Diese Tatsache konnte durch gaschromatographische Untersuchung des Reduktionsproduktes gefunden und festgestellt werden. Die Reindarstellung des Alkohols gelang durch mehrmalige Destillation über eine Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger unter Normalbedingungen.

Das Infrarotspektrum zeigte die für die Vinylgruppierung charakteristischen Banden bei 917 und 990 cm^{-1} und die für primäre Alkohole charakteristische Absorption bei 1052 cm^{-1}. Die ν_{O-H} Absorption lag bei 3620 cm^{-1}.

Die für Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyersche Probe, augenblickliche Entfärbung einer Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff, intensive Gelbfärbung mit Tetranitromethan) verliefen positiv.

1.2 Bildung des p-Toluolsulfonates und des ß-Naphthylsulfonates des Buten-1-ol-4.

Die Darstellung des p-Toluolsulfonates und des ß-Naphthylsulfonates aus dem Alkohol geschah mit p-Toluolsulfochlorid bezw. ß-Naphthylsulfochlorid in Pyridin durch 72 stündiges Stehenlassen der Reaktionsmischung bei 0°. Bei der Darstellung ge-

---

39) R.P. Linstead und H.N. Rydon, J.Chem.Soc. (London) 1934, 1995.

nannter Verbindungen war nach der Aufarbeitung der Ansätze die Reinigung der Substanzen schwierig, da weder das Toluolsulfonat noch das Naphthylsulfonat zur Kristallisation gebracht werden konnte, selbst nicht durch Abkühlung auf -70° und längeres Stehen bei dieser Temperatur. Hier erfolgte nur glasartiges Erstarren der Verbindungen. Einer Reinigung der dickflüssigen, viskosen Ester durch Destillation stand die leichte Zersetzbarkeit der Verbindungen entgegen. So wurde zur Beseitigung eventueller Verunreinigungen ein Ausschüttelverfahren gewählt, und zwar in der Weise, dass sowohl das Toluolsulfonat wie auch das Naphthylsulfonat mehrere Male mit Petroläther kräftig durchgeschüttelt wurden. Dadurch konnte nicht umgesetzter Alkohol entfernt werden. Die anschliessende Behandlung der Ester mit verdünnter Natriumcarbonatlösung diente zur Entfernung des jeweilig überschüssigen Säurechlorides. Das nach dieser Methode gereinigte Toluolsulfonat und Naphthylsulfonat ergaben im Infrarot keine Banden, die auf Alkohol einerseits und auf die $-SO_2Cl$ Gruppierung andererseits hindeuteten, wohl aber starke Absorption bei 1180 cm^{-1} (ν_{sym}) und 1380 cm^{-1} (ν_{asym}), Banden, die für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung charakteristisch sind. Die auf diese Weise gewonnenen Verbindungen ergaben befriedigende Analysenergebnisse.

1.3 Solvolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

a) Methanolyse.

Die Solvolyse des Toluolsulfonates erfolgte in absolutem Methanol bei einer Temperatur von 60° über 10,5 Tage. Zur Verhinderung von Sekundärreaktionen musste die gebildete Toluolsulfonsäure während der Reaktion entfernt werden. Das geschah durch Zusatz von Calciumcarbonat. Die Produktanalyse, die gaschromatographisch durchgeführt wurde, ergab neben einem Kohlenwasserstoff, der nicht näher identifiziert wurde, Buten-1-methyläther. Umgelagertes Produkt war eindeutig nicht entstanden.

b) Acetolyse.

Das Tosylat wurde zur Entfernung der gebildeten Toluolsulfon-

säure unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat in absolutem Eisessig 10,5 Tage bei 60° solvolysiert. Die anschliessende Reduktion der so erhaltenen Acetate mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther ergab nach gaschromatographischer Analyse 3 Peaks, die durch Vergleich dem Äthanol, dem n-Butanol und dem Buten-1-ol-4 zugeordnet werden konnten. Eine Wiederholung des Ansatzes bei einer Laufzeit von 6 Tagen unter gleichen Bedingungen mit anschliessender alkalischer Verseifung der erhaltenen Acetate sollte Aufschluss über das erzielte Resultat geben. Die gaschromatographische Analyse zeigte danach 2 Peaks, wobei der kleinere Peak mit ungefähr 5-7 % dem n-Butanol zugeordnet werden konnte. Dieser Alkohol stammt aus dem Ausgangsprodukt, das nicht ganz rein durch Destillation, wie sich später herausstellte, dargestellt werden konnte. Bei dem 2. Peak mit etwa 95 % handelt es sich um Buten-1-ol-4. Andere Alkohole, also umgelagerte Produkte, konnten nicht festgestellt werden.

c) Formolyse.

Die Solvolyse des Toluolsulfonates wurde unter Zusatz von wasserfreiem Natriumformiat in 98 %iger Ameisensäure bei 60° durchgeführt. Die Entnahme der Hälfte des Reaktionsgemisches nach 8 Tagen Reaktionsdauer und anschliessende Verseifung der erhaltenen Formiate ergab nach gaschromatographischer Untersuchung 9,6 % Buten-1-ol-4, 9,5 % Cyclopropylcarbinol und 80,9 % Cyclobutanol. Nach diesem Ergebnis erhält man ein Verhältnis Cyclopropylcarbinol zu Cyclobutanol von 9,6 : 80,9 = 0,12. Die andere Hälfte des Ansatzes ergab nach 15 tägiger Reaktionszeit 9,9 % Buten-1-ol-4, 1,3 % Cyclopropylcarbinol und 88,8 % Cyclobutanol, somit ein Verhältnis Cyclopropylcarbinol zu Cyclobutanol von 9,9 : 88,8 = 0,01.

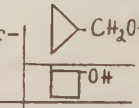
Das Allylcarbinylsystem ist schon von Roberts und Mitarbeitern untersucht worden. Bei der Desaminierung des Allylcarbinylamins mit salpetriger Säure konnten Roberts und Mazur[15] einerseits und Roberts und Renk[37] andererseits Umlagerungsprodukte isolieren, und zwar fanden die Autoren bei der kinetisch kontrollierten Aminverkochung zu 15,5 % Cyclopropylcar-

binol und 13,5 % Cyclobutanol. Neben diesen Umlagerungsprodukten und 42 % Allylcarbinol konnte noch das Auftreten von Verbindungen festgestellt werden, die durch Hydridverschiebung entstanden waren, denn anders kann das Vorliegen von α-Methylallylalkohol und Crotylalkohol nicht erklärt werden. Die Ursache der Bildung genannter Verbindungen sehen die Autoren in dem Auftreten eines sogenannten "hot-carbeniumion", aus dem durch Wanderung eines Wasserstoffanions zu 22 % α-Methylallylalkohol und zu 7,5 % Crotylalkohol gebildet werden können.

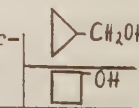
Während die Aminverkochung am Allylcarbinylsystem und die daraus resultierenden Folgeprodukte gut untersucht waren, konnte man über andere kinetisch kontrollierten Reaktionen nichts aussagen, da sich bislang das Untersuchungsmaterial nur auf die Desaminierung erstreckte. Daher wurden Solvolysereaktionen von Estern durchgeführt. Es wurde das Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonat in verschiedenen Lösungsmitteln solvolysiert. M. Hanack und H. Eggensperger[38] hatten bereits bei der Umsetzung von Buten-1-yl-4-bromid mit Silberoxid in wässriger Lösung nach 36 Stunden Reaktionsdauer bei Raumtemperatur Spuren von Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol erhalten, konnten aber praktisch keine Umlagerung des Systemes feststellen. Das System zeigt unter diesen Reaktionsbedingungen keine Umlagerungstendenz, die auch bei der Durchführung der Methanolyse beim Toluolsulfonat nicht gesteigert werden kann. Auch in diesem Fall wurde ausschliesslich Buten-1-yl-4-methyläther gefunden. Der hohe Prozentsatz an Erhaltung des Systemes bei der Methanolyse kann durch die hohe Nucleophilie des Lösungsmittels erklärt werden. Man muss annehmen, dass infolge der hohen Nucleophilität die Reaktion ausschliesslich nach S_N2 verläuft und aus diesem Grunde auch keine Umlagerung stattfinden kann. So wurde im folgenden Solvolysereaktionen in Lösungsmitteln geringerer Nucleophilität, aber höherer Ionisierungsstärke durchgeführt. Auf Grund des Bicyclobutoniumionenmechanismusses wären in diesen Fällen Umlagerungen zu erwarten. Aber auch die Acetolyse ergab trotz dieser Voraussetzung nur nicht umgelagertes Produkt, woraus geschlossen werden muss, dass die Reaktion immer noch nach S_N2 verläuft oder die Betei-

ligung der Doppelbindung an der Reaktion für eine Umlagerung nicht ausreicht.

Um eine S_N1 Reaktion zu bekommen, wurde nunmehr ein Lösungsmittel mit noch höherer Ionisierungsstärke aber weit geringerer Nucleophilie im Vergleich zu Essigsäure gewählt. Als Lösungsmittel bot sich Ameisensäure an. Hier zeigte sich nun eine Umlagerung, die aber nur zum geringen Teil zu Cyclopropylcarbinol führte, in überwiegender Menge Cyclobutanol ergab. Wahrscheinlich kommt es bei dieser Reaktion, die jetzt thermodynamisch kontrolliert ist, zunächst zur Bildung von Cyclopropylcarbinylformiat, das unter den Reaktionsbedingungen zu Cyclobutylformiat umgelagert wird. Die Formolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates ist das bisher einzige Beispiel, bei dem es zur Vierringbildung kommt. In diesem Fall kann zur Erklärung der Bicyclobutoniumionen-Mechanismus zur Anwendung kommen. Die Formolyse erbrachte folgendes Ergebnis:

% Natrium-formiat:	Zeit, Tage:	Cyclopropyl-carbinol:	Cyclobu-tanol:	Allylcar-binol:	
3,4	8	9,6 %	80,9 %	9,5 %	0,12
3,4	15	1,3 %	88,8 %	9,9 %	0,01

K.L. Servis und J.D. Roberts[40], die die gleiche Reaktion durchgeführt haben, fanden eine andere, abweichende Produktzusammensetzung, interpretierten die Folgeprodukte der Solvolyse jedoch auch durch die Annahme des Bicyclobutoniumionenmodells bei der Reaktion. Zur Gegenüberstellung seien die Versuchsergebnisse beider Autoren angeführt:

% Natrium-formiat:	Zeit, Tage:	Cyclopropyl-carbinol:	Cyclobu-tanol:	Allylcar-binol:	
10	18	23,1 %	37,2 %	39,7 %	0,62
20	18	12,3 %	13,4 %	74,3 %	0,92

40) K.L. Servis und J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 86, 3773 (1964).

2. Das 3-Penten-1-yl-system.

2.1 Darstellung von 3-Penten-1-ol.

Abweichend von der von H.L. Goering, S.J. Cristol und K. Dittmer[41] beschriebenen Synthese des 3-Penten-1-ols, die zu einem einheitlichen Produkt kamen, wurde bei Nacharbeitung der Vorschrift ein anderes Ergebnis gefunden. Die Autoren hatten das 3-Penten-1-ol von dem 3-Pentenonitril ausgehend dargestellt. Durch Verseifung erhielten sie die 3-Pentensäure und daraus durch Bromaddition die ß,γ-Dibromvaleriansäure, die anschliessend mit Methanol verestert wurde. Aus dem erhaltenen ß,γ-Dibromvaleriansäuremethylester konnte durch Abspaltung des Halogens der 3-Pentensäuremethylester erhalten werden, der verseift einheitliches trans-3-Penten-1-ol ergab. Die genaue Untersuchung der angegebenen Synthese mit Hilfe der Gaschromatographie erbrachte jedoch das Vorliegen von 8,5 % cis-3-Penten-1-ol neben trans-3-Penten-1-ol als Hauptprodukt. Eine Trennung beider isomerer Alkohole durch Destillation im Vakuum über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne war nicht möglich. Die Bildung des cis-Alkohols war neben der gaschromatographischen Analyse auch aus dem Infrarotspektrum zu entnehmen. Die für die -CH=CH- (trans) charakteristische Absorptionsbande lag bei 970 cm^{-1}, während die bei 700 cm^{-1} liegende Bande beweisend für die -CH=CH- (cis) Gruppierung war.

Ein zweiter möglicher Weg, um durch Synthese zu einheitlichen trans-3-Penten-1-ol zu kommen, bot sich durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Methylcyclopropylcarbinol an[42]. Methylcyclopropylcarbinol ergab nämlich bei der Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure bei 5-10° nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde gaschromatographisch einheitliches 5-Brompenten-2. Die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen verliefen positiv. Im Infrarotspektrum zeigten sich Banden bei 965, 1300, 1640 und 3025 cm^{-1}, die für eine symmetrisch

---

41) H.L. Goering, S.J. Cristol und K. Dittmer, J.Amer.chem. Soc. 70, 3314 (1948).

42) M. Julia, S. Julia und J.A. du Chaffaut, Bull.Soc.chim. France 1960, 1735.
M. Julia, S. Julia und S.-Y. Tchen, ebenda 1961, 1735.

trans-disubstituierte Doppelbindung hinweisend sind; Dreiring war nicht mehr nachzuweisen.

Es zeigte sich hier jedoch bei der Umsetzung des entstandenen gaschromatographisch einheitlichen 5-Brom-penten-2 (ein entsprechendes cis-Bromid konnte durch gaschromatographische Analyse nicht festgestellt werden) mit wasserfreiem Kaliumacetat in Eisessig und anschliessender gaschromatographischer Analyse, dass rund 10 % Acetat des Methylcyclopropylcarbinols entstanden waren. Der Umsatz mit Kaliumacetat verläuft nicht ausschliesslich nach dem S_N2-Mechanismus, sondern auch zum Teil nach dem S_N1-Mechanismus, der Umlagerungsprodukte zur Folge hat. So ist das Methylcyclopropylcarbinylacetat entstanden, das bei der Verseifung Methylcyclopropylcarbinol ergab. Die anschliessende gaschromatographische Untersuchung des Verseifungsproduktes zeigte einen weiteren 3. Peak, der dem cis-3-Penten-1-ol zugeordnet werden konnte. Der cis-Anteil in dem 5-Brom-penten-2 kann offensichtlich durch Gaschromatographie nicht abgetrennt werden. Das entstandene Alkoholgemisch von 90 % trans-3-Penten-1-ol, 9 % Methylcyclopropylcarbinol und rund 1 % cis-3-Penten-1-ol konnte durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne nicht getrennt werden. Das Infrarotspektrum des auf diese Weise dargestellten Alkohols ist folglich auch nicht identisch mit dem des synthetisch aus 3-Pentenonitril gewonnenen trans-3-Penten-1-ols. Es zeigte zusätzliche Banden geringer Intensität bei 820 und 1020 cm^{-1}, die auf Dreiring[43)] hindeuten. Schwache Absorption bei 1090 cm^{-1} zeigte das Vorliegen des sekundären Alkohols an. Eine für die -CH=CH- (cis) Gruppierung beweisende Bande bei 700 cm^{-1} konnte im Spektrum allerdings nicht gefunden werden.

---

43) Charakteristisch für Verbindungen, die Dreiring enthalten, sind:
1. Banden zwischen 1000 und 1030 cm^{-1}.
Vergl. J.M. Derfer, E.E. Pickett und C.E. Boord, J.Amer. chem.Soc. 71, 2482 (1949).
2. Banden um 860 cm^{-1}.
Vergl. J.D. Bartleson, R.E. Burk und H.P. Lankelma, ebenda 68, 2513 (1946).

2.2 Bildung des p-Toluolsulfonates und des ß-Naphthylsulfonates des 3-Penten-1-ols.

Bei der Darstellung des Toluol- und Naphthylsulfonates des nach Goering und Mitarbeiter dargestellten 3-Penten-1-ols erfolgte Lösung des Alkohols in Pyridin und anschliessende Zugabe des jeweiligen Säurechlorides in Pyridin unter Kühlung. Nach 72 stündiger Reaktionsdauer bei 0° wurden die gebildeten Ester isoliert, konnten aber nicht kristallin erhalten werden. Sie mussten deshalb nach dem auf Seite 17 beschriebenen Ausschüttelverfahren gereinigt werden. Die Substanzen wurden analysiert und die daraus resultierenden Werte erbrachten den Beweis der vollständigen Esterbildung. Das Infrarotspektrum zeigte ausserdem bei beiden Verbindungen keine OH-Absorption mehr an, auch die für die $-SO_2Cl$ Gruppierung charakteristische Bande fehlte. Starke Absorption bei 1180 cm^{-1} (ν_{sym}) und 1380 cm^{-1} (ν_{asym}) ergab die charakteristische Estergruppierung.

2.3 Solvolyse des 3-Penten-1-yl-toluolsulfonates.

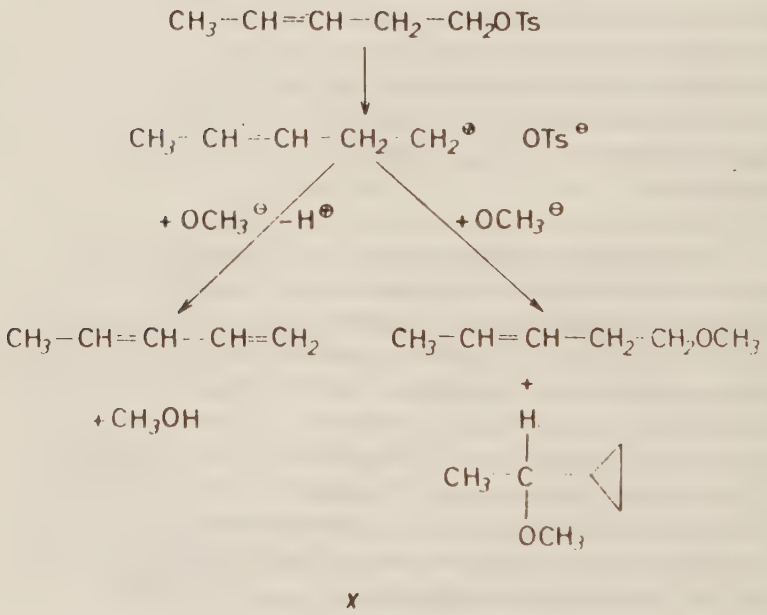
Das 3-Penten-1-yl-toluolsulfonat wurde 10,5 Tage in absolutem Methanol in Gegenwart von trockenem Calciumcarbonat auf 60° erwärmt und dadurch vollständig solvolysiert. Die Produktanalyse ergab durch gaschromatographische Trennung 33 % Methyläther des Methylcyclopropylcarbinols, 23 % Methyläther des trans-3-Penten-1-ols und 8 % Methyläther des cis-3-Penten-1-ols. Ausserdem konnten rund 37 % Kohlenwasserstoff, der durch E_1- Abspaltung entstanden war, gefunden werden. Durch Ultraviolettspektroskopie konnte der Kohlenwasserstoff als trans-Piperylen identifiziert werden mit λ_{max}= 225 mμ und log ε =4,55 (Lit. λ_{max}= 223 mμ und log ε =4,4)[44].

Die Retentionszeiten der einzelnen Peaks waren identisch mit denen der entsprechenden Methyläther von trans- und cis-3-Penten-1-ol und Methylcyclopropylcarbinol, die synthetisiert wurden. Die offenkettigen nach dem Verfahren von Williamson durch

---

44) Organic elektronic spectral data, I, (1946-1952), Interscience publishers, inc., New York.

Einwirkung von Methyljodid auf Kaliumalkoholat in benzolischer Lösung und den Cyclopropylcarbinyläther durch Einwirkung von Diazomethan auf Methylcyclopropylcarbinol in ätherischer Lösung. Das Substanzgemisch der Solvolyse wurde durch präparative Gaschromatographie getrennt und die einzelnen Fraktionen infrarotspektroskopisch identifiziert. Sie ergaben die Bestätigung der gaschromatographischen Analyse.



X

2.4 Umsetzung von 3-Penten-1-yl-halogenid mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und mit Silberoxid.

Die Umsetzung von Brom-5-penten-2 (dargestellt durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Methylcyclopropylcarbinol) mit wässriger Kaliumcarbonatlösung einerseits und mit einer wässrigen Suspension von Silberoxid andererseits ergaben 80 % Methylcyclopropylcarbinol neben 19 % nicht umgesetzten Bromid und etwas Kohlenwasserstoff bezw. 90 % Methylcyclopropylcarbinol neben 10 % Kohlenwasserstoff, der mit Hilfe der Ultraviolett-Spektroskopie als trans-Piperylen identifiziert wurde. Das erhaltene Methylcyclopropylcarbinol wurde durch das p-Nitrobenzoat charakterisiert und das Versuchsergebnis durch Analyse dieser Substanz bestätigt.

2.5 Synthese des methyl-substituierten 3-Penten-1-yl-systemes.

Die Darstellung des Methyl-2-penten-2-ols-5 geschah nach den Angaben von Julia und Mitarbeitern[41] durch Umsatz von Dimethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure bei 5-10° und einer Reaktionszeit von einer halben Stunde. Das dadurch gebildete Brom-5-methyl-2-penten-2, das gaschromatographisch einheitlich war, wurde mit wasserfreiem Kaliumacetat in Eisessig umgesetzt. Das gebildete Acetat war rein und ergab bei der Verseifung einen einheitlichen Alkohol. Das Infrarotspektrum zeigte keine Dreiringbanden mehr, aber starke Absorption bei 830 cm^{-1}, was beweisend für eine -CH=CH- Gruppierung ist. ν_{C-O} als charakteristische Bande für primären Alkohol lag bei 1050 cm^{-1}. Die Doppelbindung wurde auch durch das Kernresonanzspektrum angezeigt (Vinylproton τ = 4,95).

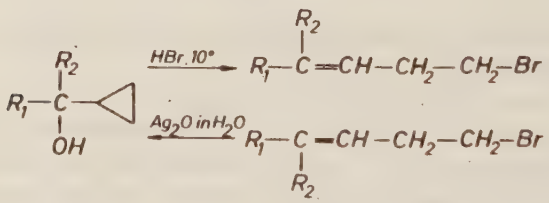
Der Alkohol wurde durch das p-Nitrobenzoat charakterisiert, das Toluolsulfonat und Naphthylsulfonat nach der bereits beschriebenen Methode dargestellt und analysiert. Die Analysenergebnisse erbrachten befriedigende Werte.

2.6 Umsetzung des substituierten 3-Penten-1-yl-halogenides mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und mit Silberoxid.

Das nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Brom-5-

methyl-2-penten-2 wurde mit wässriger Kaliumcarbonatlösung und mit einer Suspension von Silberoxid in Wasser umgesetzt. Es konnten einerseits 76 % Dimethylcyclopropylcarbinol neben 12 % Kohlenwasserstoff und 12 % nicht umgesetztes Bromid, andererseits 90 % Dimethylcyclopropylcarbinol neben 10 % Kohlenwasserstoff, der nicht identifiziert wurde, gefunden werden. Auch hier erfolgte die Bestätigung des Versuchsergebnisses durch Darstellung des p-Nitrobenzoates und anschliessende Analyse der Verbindung.

Das Formelschema zeigt die beschriebenen Umlagerungen noch einmal zusammenfassend:



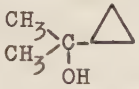
XI

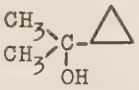
Zum Überblick sind die Versuchsergebnisse in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-Br umgesetzt mit

a) K_2CO_3:	80 % CH_3-CH(OH)-	1 % KW	19 % nicht umgesetztes Bromid
b) Ag_2O:	90 % CH_3-CH(OH)-	10 % KW	---

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-Br$ umgesetzt mit

a) K_2CO_3: 76 %  12 % KW 12 % nicht umgesetztes Bromid

b) Ag_2O: 90 %  10 % KW ---

Die Kernresonanzspektren der mit Silberoxid aus Brom-5-penten-2 und Brom-5-methyl-2-penten-2 gebildeten Dreiringalkohole Methyl- bezw. Dimethylcyclopropylcarbinol ergaben für die komplizierte Multiplettaufspaltung des Dreiringes folgende τ-Werte:

Methylcyclopropylcarbinol : τ = 9,57 - 9,74
Dimethylcyclopropylcarbinol : τ = 9,66 - 9,78

Doppelbindungen waren nicht vorhanden, wie auch die Kernresonanzspektren eindeutig zeigten. Im Gebiet der Absorption der Vinylprotonen lagen bei den genannten Verbindungen keine Banden, ein Beweis für vollständige Bildung der Cyclopropylcarbinole aus den offenkettigen Verbindungen.

Das Kernresonanzspektrum des Brom-5-penten-2 ergab einen τ-Wert von 4,62 für das Vinylproton der Doppelbindung.

In keinem Fall der untersuchten Umlagerungen konnten Hinweise auf die Bildung eines Cyclobutanderivates gefunden werden.

2.7 Solvolyse des Methyl-2-penten-2-yl-5-p-nitrobenzoates.

Die Solvolyse des p-Nitrobenzoates von Methyl-2-penten-2-ol-5 geschah in einem Aceton-Wasser-Gemisch[45] bei 100° in Druckampullen. Die Reaktionsprodukte wurden nach erfolgter säulenchromatographischer Trennung durch die gaschromatographische Analyse identifiziert. Es handelt sich bei dieser Solvolyse um

---

45) Vergl. H.L. Goering und E.F. Silversmith, J.Amer.chem. Soc. 77, 6249 (1955).

eine zum grössten Teil kinetisch kontrollierte Reaktion, bei der das Mengenverhältnis der entstandenen Produkte bekanntlich nur vom Verhältnis ihrer Bildungsgeschwindigkeiten und nicht von ihrer relativen Stabilität abhängig ist. Es wurde überwiegend umgelagertes Produkt, also Dimethylcyclopropylcarbinol, gefunden, während offenkettiger Alkohol nicht nachzuweisen war. Neben diesem Alkohol konnte noch p-Nitrobenzoat des Dreiringalkohols gefunden werden, dessen Entstehung zweierlei Ursachen haben kann. Die erste Möglichkeit besteht darin, dass sich Dimethylcyclopropylcarbinol gebildet hat, der dann in einem Sekundärschritt verestert wird. Die zweite wahrscheinlichere Möglichkeit der Bildung des p-Nitrobenzoates kommt durch "internal-return" (innere Rückkehr)[46] zustande. Welche der beiden Möglichkeiten die richtige ist, kann an Hand der Versuchsergebnisse nicht eindeutig entschieden werden.

2.8 Verseifung des Acetoxy-5-methyl-2-pentens-2.

Die Verseifung des Acetoxy-5-methyl-2-pentens-2 erfolgte in einem Aceton-Wasser-Gemisch vom p_H 8,5 im Verhältnis 1:1 unter Zusatz von Calciumcarbonat in Druckampullen bei 100° 20 Tage lang. Die Produktzusammensetzung wurde durch gaschromatographische Analyse festgestellt und ergab neben 11 % Dimethylcyclopropylcarbinol, also umgelagertes Produkt, 79 % nicht umgesetztes Acetat und 10 % Methyl-2-penten-2-ol-5. Daneben konnte noch in Spuren (0,1 %) 2-Methylbutadien gefunden werden. Die bei der Solvolyse aufgetretenen Substanzen wurden durch Vergleichspräparate identifiziert.

Die Einführung von einem Methylsubstituenten in das Homoallylsystem ändert das Bild der Solvolyse im Vergleich zum nichtsubstituierten System wesentlich. Wie gezeigt werden konnte, wurde sowohl bei der Hydrolyse des 3-Penten-1-yl-bromides mit Kaliumcarbonat als auch bei der Umsetzung dieser Verbindung mit Silberoxid neben Kohlenwasserstoff nur das

---

46) W.G. Young, S. Winstein und H.L. Goering, J.Amer.chem. Soc. 73, 1958 (1951).

umgelagerte Methylcyclopropylcarbinol gefunden. Zum gleichen Ergebnis kam man bei der Hydrolyse des entsprechenden methylsubstituierten 3-Penten-1-yl-bromides unter gleichen Reaktionsbedingungen. Auch in diesem Fall konnte nur Dimethylcyclopropylcarbinol gefunden werden. Einen Unterschied des 3-Penten-1-yl-systems gegenüber dem methylsubstituierten 3-Penten-1-yl-system war nicht festzustellen, d.h. eine zweite Methylgruppe macht sich offenbar in der Produktzusammensetzung nicht bemerkbar.

Bei der Aminverkochung des 3-Penten-1-yl-amins konnten Roberts und Caserio[47] neben 10 % 3-Penten-1-ol 74 % umgelagertes Produkt, Methylcyclopropylcarbinol, erhalten. Den hohen Prozentsatz an Dreiringalkohol führen die Autoren auf Grund der Ladungslokalisierung durch die Methylgruppe in dem Bicyclobutoniumionenmodell zurück.

Im Gegensatz zu dem nicht substituierten Homoallylsystem liefert auch die Methanolyse, d.h. ein Lösungsmittel mit hoher Nucleophilie immerhin noch zu 33 % den Äther des Methylcyclopropylcarbinols. Aus diesen Ergebnissen lässt sich herleiten, dass das Methylcyclopropylcarbinylkation durch eine hohe Stabilität sich auszeichnet, andererseits deutet die Umlagerungsfähigkeit des 3-Penten-1-yl-systems auch in Methanol auf einen starken Nachbargruppeneffekt der Doppelbindung hin, so dass trotz der hohen Nucleophilie des Lösungsmittels die Reaktion nach S_N1 verläuft, d.h. ein Carbeniumion sich bildet, das anschliessend umlagert. Vierringprodukt wurde in Übereinstimmung mit dem Bicyclobutoniumionenmodell nicht gefunden. Aber auch bei Berücksichtigung der Ionenstabilitäten ist das Vierringprodukt nicht zu erwarten, da, wie gezeigt werden konnte[15], das Methylcyclopropylcarbinylkation stabiler ist als das Cyclobutylkation. Im Methylcyclopropylcarbinylkation ist die Ladung besser zu stabilisieren als in einem 2-methyl-substituierten Kation.

Überraschenderweise ist eine Umlagerung auch dann zu beobachten

---

47) M.S. Silver, M.C. Caserio, H.E. Rice und J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 3671 (1961).

wenn ein Ester des 3-Penten-1-yl-systems eingesetzt wird, der nicht von vornherein zu einer Bildung eines Kations befähigt ist. Setzt man einerseits das p-Nitrobenzoat des methylsubstituierten 3-Penten-1-ol und andererseits das Acetat des gleichen Alkohols ein, so kommt es in beiden Fällen zu einer O-Alkylspaltung, die eine Umlagerung zu Dimethylcyclopropylcarbinol zur Folge hat. In beiden Fällen konnte Dimethylcyclopropylcarbinol mit etwa 10 % Ausbeute gefunden werden.

Im Gegensatz zu dem nicht substituierten Homoallylsystem wurde bei dem substituierten Homoallylsystem, wie geschildert, nur Hydrolysen und die Methanolyse untersucht. Von der Untersuchung der Acetolyse und der Formolyse wurde abgesehen, und zwar mit folgender Begründung: es war zu erwarten, dass unter diesen Bedingungen die kinetisch kontrollierte Reaktion teilweise von einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion überlagert ist, d.h. es kommt zu einer O-Alkylspaltung der gebildeten Ester, so dass die Produktverteilung keinen Rückschluss mehr auf die Produktzusammensetzung unter kinetischer Kontrolle zulassen würde. Diese Tatsache konnte schon von M. Hanack und S. Kang[48] am Beispiel der phenylsubstituierten Verbindung gezeigt werden, das bei seiner Acetolyse trotz Verwendung des Lösungsmittels niederer Nucleophilie nicht mehr unter Dreiringbildung reagierte. Wohl entsteht intermediär das Phenylcyclopropylcarbinylacetat. Diese Verbindung wird unter thermodynamisch kontrollierter Reaktion unter den Acetolysebedingungen umgelagert. Wie weiter unten gezeigt werden wird, tritt das auch bei Methylcyclopropylcarbinylacetat ein.

---

48) M. Hanack und S. Kang, unveröffentliche Versuche.

3. Das Cyclopropylcarbinylsystem.

3.1 Darstellung von Methylcyclopropylcarbinol.

Methylcyclopropylcarbinol wurde durch Reduktion aus käuflichem Methylcyclopropylketon mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther dargestellt[49]. Wegen leichter Zersetzbarkeit der Cyclopropylcarbinole mit Säuren geschah die Aufarbeitung alkalisch, und zwar erfolgte solange Natronlaugezugabe, bis sich der Aluminiumhydroxidniederschlag körnig abschied.

Zur Charakterisierung des Alkohols wurde das p-Nitrobenzoat dargestellt, und zwar durch Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf den Alkohol in Pyridin unter Kühlung. Das erhaltene Nitrobenzoat wurde analysiert und ergab ein befriedigendes Resultat.

3.2 Darstellung des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

Die allgemein übliche Methode zur Darstellung von Toluolsulfonaten durch Einwirkung von in Pyridin gelösten Säurechlorids auf Alkohol unter Kühlung führte bei dem Darstellungsversuch von Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonat nicht zum Erfolg, da das Pyridin die sehr empfindliche Substanz sofort solvolysierte. Es musste daher ein anderer Weg gewählt werden, und zwar in der Weise, dass zunächst das Natriumalkoholat dargestellt wurde, das anschliessend in absolut ätherischer Lösung mit dem ebenfalls in absolutem Äther gelösten Säurechlorid versetzt wurde. Das nach dieser Methode erhaltene Tosylat zeigte im Infrarotspektrum keine OH-Absorption mehr. Die für die -O-SO_2-R Gruppierung charakteristischen Banden bei 1180 und 1380 cm^{-1} waren vorhanden und stark ausgeprägt.

Die Substanz, die nicht kristallin erhalten werden konnte, wurde auf Schwefelgehalt hin analysiert. Die Verbrennungsanalyse gab ein befriedigendes Ergebnis.

---

49) Vergl. V.A. Slabey, J.Amer.chem.Soc. 71, 3252 (1949).

3.3 Solvolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

Die Solvolyse des Tosylates erfolgte unter verschiedenen Bedingungen, und zwar wurde einmal hydrolysiert, zum anderen acetolysiert.

a) Hydrolyse.

Die Hydrolyse geschah in einem Wasser-Aceton-Gemisch im Verhältnis 1:4 unter Zusatz von Calciumcarbonat bei 60° 15 Tage lang und ergab nach gaschromatographischer Analyse nur Methylcyclopropylcarbinol. Umgelagertes Produkt konnte nicht festgestellt werden.

b) Acetolyse.

Die Solvolyse des Tosylates in absolutem Eisessig wurde unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 15 Tage lang bei 60° durchgeführt und ergab neben 49 % Methylcyclopropylcarbinol 51 % umgelagertes Produkt, das als 3-Penten-1-ol identifiziert wurde. Bei der Aufarbeitung der Acetolyseprodukte muss man die gebildeten Acetate alkalisch verseifen, da bei einer Lithiumaluminiumhydridreduktion die Gefahr der Hydrierung der Doppelbindung besteht. Wird mit Lithiumaluminiumhydrid bei Raumtemperatur längere Zeit reduziert, dann entstehen, wie gaschromatographisch festgestellt werden konnte, bis zu 30 % n-Pentanol.

Wenn man das aus Acetylchlorid in benzolischer Lösung und Methylcyclopropylcarbinol, gelöst in Pyridin, unter Kühlung hergestellte Methylcyclopropylcarbinylacetat unter gleichen Bedingungen wie oben beschrieben der Acetolyse unterwirft, ergibt die Produktanalyse 91 % Methylcyclopropylcarbinol und nur rund 9 % offenkettigen Alkohol, das trans-3-Penten-1-ol.

3.4 Synthese des Dimethylcyclopropylcarbinols.

Dimethylcyclopropylcarbinol ist aus Methylcyclopropylketon und Methylmagnesiumjodid leicht zugänglich. Dabei reagiert das Methylcyclopropylketon im Sinne eines aliphatischen Ketons ohne Bildung von Nebenprodukten sofort zum Alkohol.

Eine Isomerisierung des Dreirings während der Grignard Reaktion tritt nicht ein. Da die Cyclopropylcarbinole, wie schon erwähnt, sehr säureempfindlich sind, wurde das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet.

Der so dargestellte Alkohol wurde durch Bildung des p-Nitrobenzoats und Analyse dieser Verbindung charakterisiert. Es konnten befriedigende Analysenwerte erhalten werden.

Auch in diesem Fall führte die Umsetzung des Dimethylcyclopropylcarbinols mit Bromwasserstoffsäure[41)] zwischen 5-10° unter vollständiger Ringöffnung zu gaschromatographisch einheitlichem Brom-5-methyl-2-penten-2. Das Infrarotspektrum zeigte keine für Dreiring charakteristischen Banden mehr.

Die aussergewöhnliche Stabilität des Methylcyclopropylcarbinylkations, das bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion nicht mehr umlagert, konnte auch dadurch gezeigt werden, dass bei der Solvolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates in wässrigem Aceton nur nicht umgelagertes Produkt gefunden werden konnte.

Die Acetolyse des Tosylates ergab trotz Pufferung mit Natriumacetat nach der Verseifung zu 49 % das Methylcyclopropylcarbinol neben 51 % 3-Penten-1-ol. Dieses gefundene Resultat widerspricht dem Hydrolyseergebnis nicht, da in diesem Fall die oben erwähnte O-Alkylspaltung eingetreten ist, die von einer thermodynamisch kontrollierten Reaktion überlagert wird und zu dem stabileren 3-Penten-1-yl-acetat bezw. 3-Penten-1-ol führt. Dieses Ergebnis konnte zusätzlich durch die Solvolyse des Methylcyclopropylcarbinylacetats unter gleichen Bedingungen bewiesen werden, die zu 10 % 3-Penten-1-ol ergab.

Bei der Desaminierung des Cyclopropylcarbinylamins mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung wurde, wie Roberts und Mitarbeiter[50)] zeigen konnten, ein Gemisch aus 56 % Cyclo-

---

50) R.H. Mazur, W.N. White, D.A. Semenow, C.C. Lee, M.S. Silver und J.D. Roberts, J.Amer.chem.Soc. 81, 4390 (1961).

propylcarbinol, 40 % Cyclobutanol und 4 % Buten-1-ol-4 gefunden, während Methylcyclopropylcarbinylamin ausschliesslich bei gleicher Reaktion Methylcyclopropylcarbinol ergab. Das stabile Methylcyclopropylcarbinylkation lagert also auch unter diesen Reaktionsbedingungen nicht um.

4. Das substituierte Cyclopropylcarbinylsystem.

Roberts und Mitarbeiter äusserten nach der Untersuchung der Produktzusammensetzung, die sie bei der Aminverkochung des Cyclopropylcarbinylamins mit salpetriger Säure erhielten, über den Erhalt des Methylcyclopropylcarbinylsystemes bei dieser kinetisch kontrollierten Reaktion dahingehend ihre Meinung, dass dieses Ergebnis letzten Endes auf den elektronenspendenden Effekt der Methylgruppe zurückzuführen sei.

Um nun die Methylgruppe durch einen elektronensaugenden Substituenten zu ersetzen, wurde die Fluormethylgruppe als Substituent gewählt und dazu das Fluormethylcyclopropylcarbinol dargestellt. Dazu war die Synthese des Fluormethylcyclopropylketons notwendig. Die erste Synthese dieser Verbindung wurde bereits von M. Hanack und H. Eggensperger[51] angegeben, die jedoch geringe Ausbeuten erzielten. Die Synthese wurde im Laufe dieser Arbeit übernommen und verbessert.

4.1 Synthese des Chlormethylcyclopropylketons.

Aus Cyclopropancarbonsäurechlorid, das leicht aus käuflicher Cyclopropancarbonsäure und Thionylchlorid[52] zugänglich ist, und Diazomethan konnte in sehr guten Ausbeuten das entsprechende Diazoketon dargestellt werden. Ohne diese Verbindung zu isolieren, erfolgte in ätherischer Lösung Umsetzung mit konzentrierter Salzsäure. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung trat Bildung des Chlormethylcyclopropylketons ein, das anschliessend durch fraktionierte Destillation gereinigt wurde.

Das Infrarotspektrum der Substanz ergab neben den charakteristischen Banden für den Dreiring (815 und 1025 cm^{-1}) eine deutliche Aufspaltung der Carbonylbande und Werte für $\nu_{C=O}$ von 1712 und 1728 cm^{-1}. Das Ultraviolettspektrum erbrachte für λ_{max} = 285,4mμ (ε_{max} = 47). Der Brechungsindex betrug n_D^{25} = 1,4690.

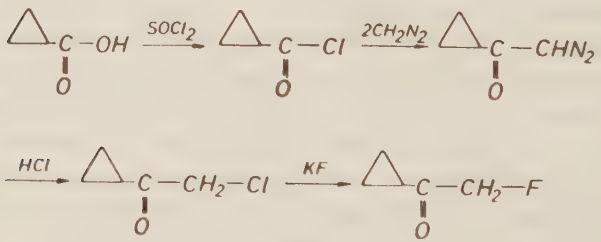
---

51) M. Hanack und H. Eggensperger, Chem.Ber. 96, 1341 (1963).
52) L.J. Smith und E.R. Rogier, J.Amer.chem.Soc. 73, 4047 (1951

4.2 Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon.

Aus dem Chlormethylcyclopropylketon wurde durch Austauschreaktion mit Kaliumfluorid das Fluormethylcyclopropylketon dargestellt, und zwar durch Eintropfen des Ketons in eine Suspension von getrocknetem Kalimfluorid in Diäthylenglykol bei höherer Temperatur. Die sich dabei bildende Fluorverbindung wurde sofort aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Nach Fraktionierung konnte reines Fluormethylcyclopropylketon erhalten werden. Schlägt man den hier angegebenen Weg ein, so kann das Fluormethylcyclopropylketon in einer Ausbeute von 45 % erhalten werden.

Neben Banden bei 815 und 1025 cm^{-1}, die charakteristisch für den Dreiring sind, zeigte auch hier das Infrarotspektrum eine Aufspaltung der Carbonylbande und ergab Werte für $\nu_{C=O}$ von 1710 und 1730 cm^{-1}. Das Ultraviolettspektrum ergab für λ_{max} = 268,2mμ (ε_{max} = 36,9). Der Brechungsindex betrug n_D^{25} = 1,4249[53].



XII

4.3 Darstellung von Brommethylcyclopropylketon.

Wenn das aus Cyclopropancarbonsäurechlorid und ätherischer

---

53) Die gefundenen Werte bestätigen in guter Übereinstimmung die in der Literatur angegebenen Daten. Vergl. E.M. Kosower, J.Org.Chem. 28, 630 (1963).

Diazomethanlösung dargestellte Diazoketon mit Bromwasserstoffsäure umgesetzt wird, erhält man in guten Ausbeuten das Brommethylcyclopropylketon.

Das Infrarotspektrum zeigt intensive Dreiringbanden bei 815 und 1025 cm^{-1} und ebenfalls eine Carbonylbandenaufspaltung und Werte dafür von $\nu_{C=O}$ von 1708 und 1712 cm^{-1}. Das Ultraviolettspektrum ergab für λ_{max} = 287,4mμ (ε_{max} = 48,4). Der Brechungsindex betrug n_D^{25} = 1,4984.

Zum Vergleich sind die Daten in der Tabelle zusammengestellt:

Methylcyclopropylketon:	$\nu_{C=O}$ = 1705 cm^{-1}	λ_{max} = 268,0mμ ε_{max} = 36,8
Fluormethylcyclopropylketon:	$\nu_{C=O}$ = 1710 und 1730 cm^{-1}	λ_{max} = 268,2mμ ε_{max} = 36,9
Chlormethylcyclopropylketon:	$\nu_{C=O}$ = 1712 und 1728 cm^{-1}	λ_{max} = 285,4mμ ε_{max} = 47,0
Brommethylcyclopropylketon:	$\nu_{C=O}$ = 1708 und 1712 cm^{-1}	λ_{max} = 287,4mμ ε_{max} = 48,4

4.4 Weitere Austauschversuche von Chlor und Brom gegen Fluor.

Um eventuell eine noch bessere Ausbeute von Fluormethylcyclopropylketon erreichen zu können, wurde der Versuch des Austausches von Chlor gegen Fluor mit Hilfe von Kaliumfluorid in Dimethylsulfoxid bei noch höherer Temperatur und längerer Reaktionsdauer durchgeführt. Neben der Rückgewinnung eines Teiles des Ausgangsstoffes konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte isoliert werden. Wie die Versuche zeigten, ist das Fluormethylcyclopropylketon nicht thermostabil.

Auch bei dem Versuch Brom gegen Fluor auszutauschen, und zwar

mit Kaliumfluorid in Diäthylenglykol, erbrachte die Untersuchung neben nicht umgesetzten Brommethylcyclopropylketon lediglich Zersetzungsprodukte.

So war der vorher beschriebene Weg der einzig mögliche, um in 45 %iger Ausbeute reines Fluormethylcyclopropylketon darstellen zu können. H. Eggensperger[54] konnte zwar bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Cyclopropyldiazoketon auch das Fluormethylcyclopropylketon gewinnen, jedoch nur in einer Ausbeute von 8 %.

4.5 Darstellung der halogensubstituierten Methylcyclopropylcarbinole.

Bei der Reduktion der halogensubstituierten Methylcyclopropylketone mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther konnten die entsprechenden halogensubstituierten Methylcyclopropylcarbinole in guter Ausbeute und Reinheit gewonnen werden. Man muss jedoch bei der Reduktion bei Raumtemperatur arbeiten und dabei längere Reaktionszeiten vermeiden, da sonst das Halogen in beträchtlichem Masse herausreduziert wird. So konnte entgegen der Angabe von H. Eggensperger bei sechsstündiger Reduktion des Fluormethylcyclopropylketons bei Raumtemperatur neben dem entsprechenden Fluoralkohol etwa 30 % Methylcyclopropylcarbinol gefunden werden.

Es empfiehlt sich also, bei Reduktionen besonders von fluorhaltigen Verbindungen stets bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten.

Die Infrarotspektren der dargestellten Verbindungen zeigten imtensive Banden bei 820 und 1020 cm^{-1}, die für den Dreiring charakteristisch sind und starke Absorption bei 1090 cm^{-1} die das Vorliegen der sekundären OH-Gruppe beweist[55]. Die halogensubstituierten Carbinole ergaben befriedigende Analysenergebnisse.

---

54) H. Eggensperger, Dissertation Tübingen, 1963.

55) M. Hanack, H. Eggensperger und S. Kang, Chem.Ber. 96, 2532 (1963).

4.6 Hydrolysebeständigkeit der Halogenmethylcyclopropylketone und Darstellung von Derivaten dieser Verbindungen.

Durch Behandlung der Halogenmethylcyclopropylketone mit Wasser bei Raumtemperatur konnte in allen drei Fällen, also bei Fluor-, Chlor- und Brommethylcyclopropylketon nach 24 Stunden Halogen in der wässrigen Phase gefunden werden. Die Abspaltung und damit die Menge des Halogens nahm vom Fluor zum Brom hin stark zu.

Variiert man den p_H-Wert, so konnte beim Fluormethylcyclopropylketon festgestellt werden, dass im alkalischen Gebiet beim Erwärmen nach kurzer Zeit das Halogen vollständig abhydrolysiert worden war. Zugleich trat auch eine teilweise Zersetzung der Verbindung ein. Die Halogenmethylcyclopropylketone sind gegen Alkalien nicht beständig.

Um die Desaminierung des Amins mit salpetriger Säure zu studieren, wurde der Versuch der Darstellung des Fluormethylcyclopropylcarbinylamins unternommen. Die Aminverkochung versprach als Prototyp einer kinetisch kontrollierten Reaktion über das intermediär auftretende Carbeniumion interessante Umlagerungsreaktionen zu geben. So wurde die Darstellung des Amins über das Oxim mit anschliessender Reduktion der Verbindung versucht. Es gelang jedoch nicht, eine eindeutige Oximierung des Fluormethylcyclopropylketons zu erreichen. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes unter schonenden Bedingungen konnte in der wässrigen Phase in beträchtlichen Mengen Fluor nachgewiesen werden, und zwar einerseits durch Fällung mit Lanthannitrat in mit Natriumacetat gepufferter essigsaurer Lösung und andererseits durch Gelbfärbung von Alizarinlack in salzsaurer Lösung. Der Fluornachweis in dem flüssigen, nicht zur Kristallisation zu bringendem Oxim war ebenfalls positiv. Durch Reduktion des erhaltenen Oxims mit Lithiumaluminiumhydrid in absolutem Äther unter Eiskühlung wurde das Amin dargestellt. Der Fluornachweis verlief bei der erhaltenen Substanz positiv. Jedoch konnte auch in der wässrigen Phase nach der Aufarbeitung Fluor nachgewiesen werden. Bei dem nach dieser Methode gewonnen Amin handelt es sich um

eine Substanz, die zu starken Hautreizungen führt, da sie Fluorwasserstoff abspaltet. Aus diesem Grunde wurden die Versuche abgebrochen.

Auch bei der Darstellung des Semicarbazons vom Fluormethylcyclopropylketon wurde ein Teil des Fluors abgespalten und konnte in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden. Das Semicarbazon wurde kristallin erhalten.

4.7 Darstellung des Fluoracetons.

Ob ein Einfluss des Cyclopropanringes auf die Kohlenstoff-Halogen-Bindung bei Hydrolysereaktionen eine Rolle spielt, sollte durch gleiche Reaktionen am Fluoraceton studiert werden.

Nach der von Oláh und Kuhn[56] angegebenen Vorschrift zur Darstellung von Fluoraceton durch Einwirkung von Acetylfluorid, das in guter Ausbeute aus in Eisessig suspendierten Kaliumfluorid und Acetylchlorid dargestellt werden kann[57], auf ätherische Diazomethanlösung, konnte kein Fluoraceton erhalten werden. Nach der Überprüfung der angegebenen Arbeitsvorschrift stellte sich heraus, dass die Autoren ein nach unseren bisherigen Erfahrungen falsches Molverhältnis gewählt hatten. Man muss auf 1 Mol Säurechlorid 2-3 Mol Diazomethan nehmen. Bei Anwendung dieses Molverhältnisses, Verwendung von Acetylchlorid und anschliessender Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf das gebildete Diazoketon konnte hellgelbes Fluoraceton in reiner Form in einer Ausbeute von 53 % erhalten werden.

4.8 Hydrolysebeständigkeit des Fluoracetons.

Sowohl bei der vierundzwanzigstündigen Behandlung mit Wasser bei Raumtemperatur als auch bei der Oximierung und der Semicarbazondarstellung wurde von dem Fluoraceton in beträchtlichen Mengen Fluor abgespalten. Es konnte bei allen drei Re-

---

56) G. Oláh und St. Kuhn, Chem.Ber. 89, 864 (1956).
57) A.N. Nesmejanow und E.J. Kahn, Chem.Ber. 67, 370 (1934).

aktionen in der wässrigen Phase das Fluor nachgewiesen werden. Somit ergibt sich kein spezifischer Hinweis für die Lockerung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch Einfluss des Dreiringes aus diesen qualitativen Beobachtungen.

4.9 Darstellung des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

Da die Darstellung des Tosylates nach der üblichen Methode - Alkohol gelöst in Pyridin und Zugabe von p-Toluolsulfochlorid - nur eine unvollständige Umsetzung ergab, wurde der bereits beschriebene Weg über das Natriumalkoholat und anschliessende Umsetzung mit dem Säurechlorid angewandt.

Bei der Darstellung des Alkoholats in absolut ätherischer Lösung durch Umsatz des Alkohols mit einer Suspension von Natriumhydrid in Xylol und anschliessender Reaktion mit dem p-Toluolsulfochlorid, konnte eine vollständige Umsetzung erreicht werden, jedoch wurde in dem bei der Reaktion auftretenden Niederschlag Fluor nachgewiesen, so dass von dem Tosylat unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Halogen abgespalten wurde. Das war aber nicht der Fall bei Verwendung von metallischem Natrium zur Alkoholatbildung. In dem nach Umsatz mit Säurechlorid gebildeten Niederschlag verlief die Probe auf Fluor negativ, d.h. es erfolgte unter diesen Reaktionsbedingungen keine Halogenabspaltung.

Das Infrarotspektrum zeigte keine OH-Bande mehr, aber starke Absorptionen bei 1180 und 1380 cm^{-1} für die charakteristischen Banden der $-O-SO_2-R$ Gruppierung; Dreiringbanden wurden bei 820 und 1020 cm^{-1} gefunden. Der Ester, der durch Umkristallisation und durch Umlösen nicht weiter gereinigt werden konnte, wurde analysiert. Die Analyse bestätigte durch ein gutes Ergebnis die vollständige Bildung zum Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonat.

4.10 Solvolysen des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

a) Hydrolyse.

Das Tosylat wurde in Gegenwart von Calciumcarbonat zur Vermei-

dung von Sekundärreaktionen 15 Tage lang bei 60° in einer Wasser-Acton-Mischung im Verhältnis 1:4 hydrolisiert. Die Produktanalyse ergab 80 % Fluormethylcyclopropylcarbinol neben 20 % Methylcyclopropylketon.

b) Acetolyse.

Unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat erfolgte Solvolyse des Tosylates in absolutem Eisessig bei 60° 15 Tage lang. Die dabei erhaltenen Acetate wurden vorsichtig mit Lithiumaluminiumhydrid zu den Alkoholen reduziert. Bei der Reduktion handelt es sich um eine kinetisch kontrollierte Reaktion. In dem erhaltenen Reduktionsprodukt konnte kein Fluor mehr nachgewiesen werden. Die gaschromatographische Analyse ergab 4 Peaks, wovon ein Peak nicht identifiziert werden konnte. Die anderen ergaben 19 % 3-Penten-1-ol, 19 % Methylcyclopropylcarbinol und daneben etwas Äthanol. Fluormethylcyclopropylcarbinol konnte nicht mehr gefunden werden.

4.11 Hydrolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinols.

Wird unter den gleichen Bedingungen wie unter 4.10 a) angegeben Fluormethylcyclopropylcarbinol in einem Aceton-Wasser-Gemisch unter Zusatz von Calciumcarbonat hydrolisiert, so konnte nach Aufarbeitung des Ansatzes durch gaschromatographische Analyse das Vorliegen von ungefähr 5 % Methylcyclopropylketon gefunden werden. Damit war ein Beweis für die Bildung des Methylcyclopropylketons unter den angewandten Reaktionsbedingungen erbracht.

4.12 Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure.

Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 60° und einer Reaktionsdauer von 4 Stunden einerseits und Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Zinkbromid bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden bei 70° andererseits auf das Fluormethylcyclopropylcarbinol die bisher beobachtete Reaktion bei der Umsetzung von Bromwasserstoffsäure auf Methyl- bezw. Dimethylcyclopropylcarbinol anders abläuft. Es kommt wohl zur Ringöffnung und zur

Bildung eines Bromides, aber ausserdem wird das vorhandene Fluor in einer Sekundärreaktion gegen Brom ausgetauscht. Es konnte ein gaschromatographisch einheitliches Produkt isoliert werden, dem nach der Molekulargewichtsbestimmung und der Analyse die Struktur des Penten-2-dibromides (1,5) zugeordnet wurde. Das Infrarotspektrum der isolierten Verbindung war sehr bandenarm und zeigte nur starke Absorption bei 965 cm^{-1}, eine Bande, die auf -CH=CH- (trans) hindeutete, obwohl Reaktionen auf Doppelbindung negativ verliefen. Wie jedoch das Kernresonanzspektrum zeigte, handelt es sich um keine einheitliche Substanz. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch isomerer Bromide vor, und zwar neben dem Penten-2-dibromid (1,5) das Penten-2-dibromid (3,4) und das Penten-2-dibromid (4,5). Diese Bromide sind gaschromatographisch nicht zu trennen gewesen.

Bei dem Isomerisierungsversuch mit Silberoxid in wässriger Lösung konnte, wie aus dem Kernresonanzspektrum ersichtlich, Dreiringalkohol gefunden werden, dessen genaue Struktur jedoch nicht aufgeklärt werden konnte. Das Auftreten der Dreiringverbindung beweist aber die angenommene Struktur des Penten-2-dibromides (1,5), das in einem hohen Prozentsatz in dem Bromidgemisch vorliegt.

Zu einer wesentlichen Ladungsverschiebung in dem von Roberts postulierten Bicyclobutoniumion sollte es durch Einführung eines stark elektronegativen Substituenten in das Methylcyclopropylcarbinol kommen. Erstaunlicherweise ergab aber die Hydrolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates nur zu 80 % Fluormethylcyclopropylcarbinol. Andere durch Umlagerung entstandene Reaktionsprodukte bezw. durch andere Ladungsverteilung im Bicyclobutoniumion entstanden gedachte Verbindungen waren nicht festzustellen. Die Polarität eines Substituenten im Bicyclobutoniumion scheint demnach entgegen der Annahme von Roberts keine sehr grosse Rolle zu spielen, zumindest macht sich ein Fluor noch nicht in der Verschiebung der Produktzusammensetzung bemerkbar. Auch hier scheint im wesentlichen nur die Stabilität des Fluormethylcyclopropylcarbinylkations eine entscheidende Rolle zu

spielen. Wie ein Blick auf die Produktanalyse der Hydrolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates zeigt, entsteht neben dem nicht umgelagerten Fluormethylcyclopropylcarbinol zu 20 % Methylcyclopropylketon, das auch bei der Hydrolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinols zu 5 % gefunden werden konnte. Das Auftreten des Methylcyclopropylketons kann so erklärt werden, dass unter den Reaktionsbedingungen aus dem vorliegenden Fluormethylcyclopropylcarbinol Fluorwasserstoff abgespalten wird. Das intermediär auftretende Enolat des Methylcyclopropylketons isomerisiert zu dem stabilen Methylcyclopropylketon.

Unter den Acetolysebedingungen spaltet das Fluormethylcyclopropylcarbinol Fluor ab, so dass man keine Aussage über eventuelle Umlagerungsreaktionen treffen kann.

Während bei der Umsetzung von Alkylcyclopropylcarbinolen mit Bromwasserstoffsäure die thermodynamisch kontrollierte Reaktion durchweg zu Homoallylbromiden, und zwar zu trans-Produkten führt, wurden bislang keine Untersuchungen an dem substituierten System unternommen. Wie die Reaktionsprodukte zeigen, läuft die Reaktion nicht nach dem bekannten Mechanismus ab. Wohl kommt es zur Ringöffnung, aber dieser Reaktion überlagert sich eine Sekundärreaktion, die zum Austausch des Fluors führt und Isomerisierungsprodukte zur Folge hat, die nur teilweise wieder zur Dreiringverbindung umlagern können.

IV. Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1.) Es wurden weitere kinetisch kontrollierte Reaktionen am Allylcarbinylsystem durchgeführt. Während die Methanolyse und die Acetolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates keine Umlagerungsprodukte ergaben, da infolge der hohen Nucleophilie der Lösungsmittel die Reaktion ausschliesslich nach dem S_N2-Mechanismus verläuft, konnte bei der Solvolyse in Ameisensäure, einem Lösungsmittel höherer Ionisierungsstärke aber weit geringerer Nucleophilie im Vergleich zu den zuerst benutzten Lösungsmitteln, Umlagerungsprodukte isoliert werden. Es wurden sowohl Cyclopropylcarbinol als auch Cyclobutanol neben einem geringen Prozentsatz an Erhaltung des Systems gefunden.

2.) Die Einführung von einem Methylsubstituenten in das Allylcarbinylsystem ändert das Bild der Solvolyse im Vergleich zum nichtsubstituierten System wesentlich. Sowohl bei der Hydrolyse des 3-Penten-1-yl-bromides mit Kaliumcarbonat als auch bei der Umsetzung dieser Verbindung mit Silberoxid konnte nur das umgelagerte Methylcyclopropylcarbinol gefunden werden. Zu dem gleichen Ergebnis kam man auch bei der Hydrolyse des entsprechenden methylsubstituierten 3-Penten-1-yl-bromides unter gleichen Reaktionsbedingungen. Es wurde nur umgelagertes Dimethylcyclopropylcarbinol gefunden. Eine zweite Methylgruppe macht sich offenbar in der Produktzusammensetzung nicht bemerkbar. Im Gegensatz zu dem nichtsubstituierten Allylcarbinylsystem liefert auch die Methanolyse des 3-Penten-1-yl-p-toluolsulfonates immerhin noch zu 33 % den Äther des Methylcyclopropylcarbinols.

Bei der Hydrolyse des p-Nitrobenzoats des methylsubstituierten 3-Penten-1-ols und des Acetats des gleichen Alkohols in einem Aceton-Wasser-Gemisch kommt es in beiden Fällen zu einer O-Alkylspaltung, die eine Umlagerung zu Dimethylcyclopropylcarbinol zur Folge hat. In beiden Fällen konnte Dimethylcyclopro-

pylcarbinol mit etwa 10 % Ausbeute gefunden werden.

3.) Die aussergewöhnliche Stabilität des Methylcyclopropylcarbinylkations, das bei einer kinetisch kontrollierten Reaktion nicht mehr umlagert, konnte auch bei der Solvolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates gezeigt werden. Es konnte in wässrigem Aceton nur nicht umgelagertes Produkt festgestellt werden.

Bei der Acetolyse der gleichen Verbindung dagegen konnte Umlagerungsprodukt gefunden werden, und zwar 51 % 3-Penten-1-ol. Dieses Ergebnis konnte zusätzlich durch die Solvolyse des Methylcyclopropylcarbinylacetats unter gleichen Bedingungen bewiesen werden, die zu 10 % 3-Penten-1-ol ergab.

4.) Durch Einführung eines stark elektronegativen Substituenten in das Methylcyclopropylcarbinol sollte es zu einer wesentlichen Ladungsverschiebung in dem postulierten Bicyclobutoniumion kommen. Die Hydrolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates ergab jedoch nur Fluormethylcyclopropylcarbinol. Umlagerungsprodukte waren nicht festzustellen. Ein Fluoratom als Substituent macht sich offenbar in einer Verschiebung der Produktzusammensetzung nicht bemerkbar. Die Acetolyse des Toluolsulfonates ergab ein Substanzgemisch, in dem kein Fluor mehr nachgewiesen werden konnte.

Im allgemeinen ist das dargestellte Fluormethylcyclopropylcarbinol sehr hydrolyseempfindlich, ebenso auch das Fluormethylcyclopropylketon. So gelang es nicht, ein einheitliches Oxim oder Amin oder Semicarbazon genannter Verbindung darzustellen. Es kam in jedem Fall zur Fluorabspaltung.

Bei der Umsetzung des Fluormethylcyclopropylcarbinols mit Bromwasserstoffsäure konnte bei dieser thermodynamisch kontrollierten Reaktion ein Gemisch an isomeren Bromverbindungen isoliert werden, wobei es zum Austausch des Fluors gegen das Brom gekommen war. Ein Teil der Substanz ergab bei Isomerisierung mit Silberoxid in wässriger Lösung Dreiringalkohol.

5.) Die kinetischen Messungen in absolutem Äthanol bei 60° er-

gaben folgende Werte:

Buten-1-yl-4-ß-naphthylsulfonat	$K = 4{,}8 \times 10^{-6}\ sec^{-1}$
n-Butyl-ß-naphthylsulfonat	$K = 8{,}7 \times 10^{-6}\ sec^{-1}$
Metyl-2-penten-2-yl-5-ß-naphthyl-sulfonat	$K = 5{,}7 \times 10^{-5}\ sec^{-1}$
Methyl-2-pentanyl-ß-naphthylsulfonat	$K = 1{,}2 \times 10^{-6}\ sec^{-1}$

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Das Allylcarbinylsystem.

1. Darstellung von Buten-1-ol-4.

1.1 Vinylessigsäure.[58]

Zu 67 g (1 Mol) käuflichem Allylcyanid wurden bei 80° unter Rühren 125 ccm (1 Mol) konzentrierte Salzsäure innerhalb von einer halben Stunde zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch anschliessend noch 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt worden war, erfolgte zur Lösung des ausgefallenen Ammoniumchlorides Zugabe von Wasser. Dadurch trat zugleich eine Trennung in zwei Schichten ein. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die abgetrennte Säure wurde zusammen mit den Ätherauszügen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter Normaldruck über eine Kolonne erfolgte fraktionierte Destillation des Rückstandes.
$Sdp._{11}$: 69-70°.
Ausbeute: 63 g (73 % d.Th.)

1.2 Buten-1-ol-4.[59]

43 g (0,5 Mol) Vinylessigsäure, gelöst in 50 ccm absolutem Äther, wurden in eine eisgekühlte Suspension von 19 g (0,5 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ccm absolutem Äther innerhalb von 2 Stunden eingetropft. Im Anschluss daran wurde das Reduktionsgemisch 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung erfolgte tropfenweise Zugabe von 100 ccm Wasser, um überschüssiges Reduktionsmittel zu zerstören. Dabei musste gekühlt werden. Nunmehr wurde die Komplexverbindung mit 2n Schwefelsäure gelöst und die ätherische Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wurde nach dem Sättigen mit Natriumchlorid noch zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und anschliessend der Äther abdestilliert. Der verblei-

---

58) Vergl. E. Rietz, Org.Synth.Coll.Vol. III S.851.

59) J.F. Lane, J. Fentress und L.T. Sherwood,Jr., J.Amer. chem.Soc. 66, 545 (1944).

bende Rückstand ergab unter Normaldruck über eine 40 cm hohe Vigreux-Kolonne fraktioniert ein farbloses Produkt.
Sdp. 110-112°.
Ausbeute: 31 g (86 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse (4mK, 70°, 30 psi) ergab nach dreimaliger Destillation eine Substanz, die noch Spuren von n-Butanol enthielt.

Das Infrarotspektrum zeigte die für die Vinylgruppierung charakteristischen Banden bei 917 und 990 cm^{-1} und die für primäre Alkohole charakteristische Absorptionsbande bei 1052 cm^{-1}. Die γ_{O-H} Absorption lag bei 3620 cm^{-1}.

2. Darstellung von Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonat.

21,6 g (0,3 Mol) Buten-1-ol-4 wurden in 48 g (0,6 Mol) getrocknetem Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren erfolgte portionsweise Zugabe von 63 g (0,33 Mol) p-Toluolsulfochlorid. Dabei trat Lösung des Säurechlorids ein und nach einiger Zeit fiel schlagartig Pyridinhydrochlorid aus. Nach dreitätigem Stehen des Reaktionsgemisches bei 0° wurde aufgearbeitet, und zwar wurden 200 ccm Äther zugegeben und anschliessend erfolgte mit 2n Salzsäure Neutralisation des überschüssigen Pyridins. Es musste dabei gekühlt werden, um eine Zersetzung des gebildeten Tosylates zu vermeiden. Danach wurde die ätherische Phase abgetrennt, die wässrige Lösung zweimal mit je 25 ccm Äther extrahiert und die vereinigten Ätherauszüge nach dem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Äthers im Vakuum konnte das Tosylat als farbloses Öl gewonnen werden. Trotz Abkühlung auf -70° war eine Durchkristallisation der Substanz nicht gegeben. Es konnte nur eine glasartige Masse erhalten werden, die bei Raumtemperatur sofort schmolz. Eine Reinigung des Tosylates durch Destillation ist infolge leichter Zersetzung der Verbindung nicht möglich gewesen. So wurde, um eventuell nicht umgesetzten Alkohol zu entfernen, das Tosylat dreimal mit je 50 ccm Petroläther (30-50°) durchgeschüttelt und anschliessend das Tosylat wiederum in Äther aufgenommen und gut über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther

wurde im Vakuum vorsichtig abgezogen.
Ausbeute: 46,5 g (70 % d.Th.)

Das Infrarotspektrum der Substanz zeigte keine Hydroxylbande mehr. Die für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung charakteristischen Banden lagen bei ν_{sym} 1180 cm^{-1} und ν_{asym} 1380 cm^{-1}.

Analyse: Durchführung einer Schwefelbestimmung.

Die organische Substanz wurde nach der Methode von Bürger-Zimmermann[60] mit Kalium geschmolzen. Der Schwefel jeder Bindungsart geht hierbei in Kaliumsulfid über. Der aus dem Kaliumsulfid mit Salzsäure freigemachte Schwefelwasserstoff wurde in eine Vorlage, die mit Cadmiumacetatlösung beschickt war, übergetrieben und als Cadmiumsulfid gebunden. Die Titration des Cadmiumsulfides erfolgte jodometrisch.
Einwaage: 4,391 mg - n/50 Jodlösung: 1,85 ccm
$C_{11}H_{14}O_3S$ (226,18) Ber.: S 14,17 %
Gef.: S 13,51 %

3. Darstellung von Buten-1-yl-4-ß-naphthylsulfonat.

5 g (0,07 Mol) Buten-1-ol-4 wurden in 24 g (0,3 Mol) getrocknetem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren portionsweise mit 19,8 g (0,07 Mol) ß-Naphthylsulfochlorid versetzt. Nach Stehen des Reaktionsgemisches bei 0° über Nacht erfolgte Aufarbeitung, und zwar in der Weise, dass 50 ccm Äther zugegeben und das überschüssige Pyridin mit halbkonzentrierter Salzsäure neutralisiert wurde. Das geschah unter Kühlung und durch Kontrolle mit p_H-Papier. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Schicht einmal mit 25 ccm Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösungen vereinigt über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Äthers im Vakuum über eine Kolonne konnte ein farbloses Öl erhalten werden, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei Abkühlung auf -40° und anschliessend auf -70° konnte nur eine glasartige Masse erhalten werden, die bei Raumtemperatur sofort wieder schmolz. Auch in dem Fall der Naphthylsulfonate

---

60) K. Bürger, Angew.Chem. 54, 479 (1941).

war eine Reinigung durch Destillation infolge leichter Zersetzung der Verbindung nicht möglich. So wurde auch hier das Ausschüttelverfahren gewählt, um eventuell nicht umgesetzten Alkohol zu entfernen. Dazu wurde das Naphthylsulfonat dreimal mit je 20 ccm Petroläther (30-50°) kräftig durchgeschüttelt, anschliessend in Äther aufgenommen und gut über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde danach vorsichtig abdestilliert.

Ausbeute: 9 g (50 % d.Th.)

Das Infrarotspektrum des Naphthylsulfonates zeigte keine OH-Absorption mehr. Die für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung charakteristischen Banden lagen bei γ_{sym} 1180 cm^{-1} und γ_{asym} 1360 cm^{-1}

Analyse:

Einwaage: 3,801 mg - CO_2: 8,74 mg - H_2O: 1,91 mg

Einwaage: 5,955 mg - n/50 Jodlsg.: 1,85 ccm

$C_{14}H_{14}O_3S$ (262,31) Ber.: C 64,10 % H 5,38 % S 12,22 %

Gef.: C 64,41 % H 5,38 % S 11,85 %

4. Umsetzungen des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

4.1 Acetolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

5 g (0,02 Mol) p-Toluolsulfonat wurden in 150 ccm absolutem Eisessig unter Zugabe von 3,5 g (0,05 Mol) wasserfreiem Natriumacetat 10,5 Tage bei 60° gerührt. Nach dieser Zeit erfolgte Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 1 l Wasser und anschliessende Ätherextraktion, und zwar viermal mit je 100 ccm. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers konnte ein schwach gelb gefärbter Rückstand erhalten werden, der gaschromatographiert 2 Peaks ergab, die nicht identifiziert wurden, da allein die Reduktionsprodukte dieser Acetate von Interesse waren, da sie Aufschluss über eine mögliche Umlagerung des Homoallylsystemes geben können. Zu diesem Zwecke erfolgte eine Reduktion der ätherhaltigen Acetatlösung.

Zu einer Suspension von 1 g (0,03 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ccm absolutem Äther wurde unter Rühren bei Raumtemperatu

tropfenweise die Acetatlösung zugegeben. Im Anschluss daran wurde das Reduktionsgemisch 3 Stunden unter Rückfluss gekocht, nach Abkühlung unter Eiskühlung überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid mit Wasser zersetzt und alkalisch aufgearbeitet. Die Ätherschicht konnte von dem körnig ausgefallenen Aluminiumhydroxid abdekandiert werden. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger abdestilliert.

Der farblose Rückstand wurde auf einer 6m K-Säule bei 100° und 2,5 atü Wasserstoffdruck gaschromatographisch analysiert und ergab 3 Peaks, die zur Identifizierung gaschromatographisch präparativ auf einer 4m K-Säule bei 130° und 20 psi Wasserstoffdruck getrennt wurden. Der 1. Peak konnte als Äthanol, der 2. als n-Butanol und der 3. als Buten-1-ol-4 identifiziert werden.

Zur Klärung dieses Versuchsergebnisses wurde der Ansatz wiederholt. Die Acetolyse wurde nach einer Reaktionszeit von 6,5 Tagen bei 60° nach beschriebener Vorschrift aufgearbeitet. Das Gaschromatogramm (4mK, 130°, 20 psi) der erhaltenen Acetate zeigte 2 Peaks mit gleicher Retentionszeit im Vergleich zum 1. Ansatz. Im Gegensatz zum 1. Ansatz aber wurden die Acetate nicht der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion unterworfen, sondern alkalisch verseift.

4.2 Verseifung der Acetate von der Acetolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

2 g der erhaltenen Acetate wurden mit 1,2 g (0,02 Mol) Kaliumhydroxid in 10 ccm Wasser versetzt. Das heterogene Gemisch wurde 4 Stunden bei 70° kräftig gerührt. Während dieser Zeit lösten sich die gebildeten Alkohole in der wässrigen Phase, so dass eine homogene Lösung entstand, die nach dem Abkühlen mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit je 10 ccm Äther extrahiert wurde. Nach Trocknung der vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat und anschliessender Abdestillation des Äthers über eine Kolonne verblieb ein schwach gelb gefärbter Rückstand, der gaschromatographisch (4mK, 130°, 20 psi) analysiert 2 Peaks ergab. Der kleinere Peak (10 %) konnte dem n-Butanol zugeordnet werden, während der grosse Peak die glei-

che Retentionszeit im Vergleich zu Buten-1-ol-4 besass. Andere Alkohole konnten nicht gefunden werden, d.h. eine Umlagerung des Systemes fand nicht statt.

4.3 Formolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

25 g (0,1 Mol) p-Toluolsulfonat wurden in 600 ccm 98 %iger Ameisensäure unter Zugabe von 20,4 g (0,3 Mol) wasserfreiem Natriumformiat bei 60° kräftig gerührt. Nach einer Reaktionsdauer von 8 Tagen wurde der Ansatz unterbrochen, die Hälfte entnommen und aufgearbeitet, d.h. nach Verdünnung mit 1 l Wasser und Sättigung mit Natriumchlorid erfolgte dreimalige Ätherextraktion mit je 150 ccm. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Es konnte ein schwach gelb gefärbtes Produkt erhalten werden, das nun der alkalischen Verseifung unterworfen wurde. Die daraus resultierenden Alkohole wurden gaschromatographisch analysiert.

Die 2. Hälfte des Ansatzes wurde nach insgesamt 15 Tagen Reaktionszeit wie oben beschrieben aufgearbeitet. Auch in diesem Falle wurden die erhaltenen Formiate alkalisch verseift und anschliessend gaschromatographisch analysiert.

4.4 Verseifung der Formiate von der Formolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

Je 4 g der erhaltenen Formiate wurden mit je 2,4 g (0,04 Mol) Kaliumhydroxid in 20 ccm Wasser versetzt und bei 70° unter kräftigem Rühren verseift. Nach 4 Stunden Reaktionszeit war die Verseifung beendet. Die nunmehr homogene Lösung wurde nach Sättigung mit Natriumchlorid mit Äther extrahiert. Nach Trocknung und Abdestillation des Äthers konnte ein schwach gelb gefärbter Rückstand erhalten werden, der gaschromatographiert (4mK, 130°, 20 psi) wurde. Neben Buten-1-ol-4 konnten Cyclopropylcarbinol und Cyclobutanol gefunden werden.

4.5 Methanolyse des Buten-1-yl-4-p-toluolsulfonates.

5 g (0,02 Mol) p-Toluolsulfonat wurden in 250 ccm absolutem

Methanol - die Probe mit Bleitetraacetat war negativ - gelöst und mit 4 g (0,04 Mol) Calciumcarbonat (reinst, Merk, getrocknet bei 110°) versetzt. Die Dauer der Reaktion, während derer das Calciumcarbonat durch lebhaftes Rühren in Bewegung gehalten wurde, betrug 10,5 Tage bei einer Temperatur von 60°. Bei der Aufarbeitung des Ansatzes wurde zunächst vom Calciumcarbonat abfiltriert, das mit Methanol ausgewaschen wurde. Die mit der Waschflüssigkeit vereinigte Reaktionslösung wurde mit 2 l Wasser verdünnt und fünfmal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Nach dem Waschen der ätherischen Extraktlösung mit Wasser und anschliessender Trocknung über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger bei Normaldruck abdestilliert.

Ausbeute: 3,6 g

Bei der Destillation unter Normalbedingungen war keine Fraktionierung möglich.

Sdp. 55-92°.

Die gaschromatographische Analyse (4mK, 70°, 30 psi) des farblosen Destillates ergab 2 Substanzen: einen Kohlenwasserstoff, der nicht identifiziert wurde und Buten-1-methyläther, dessen Vorliegen durch Infrarotspektroskopie bewiesen wurde. Umgelagertes Produkt war nicht entstanden.

II. Das 3-Penten-1-yl-system.

1. Darstellung von 3-Penten-1-ol.

1.1 3-Pentenonitril.[59]

Unter Ausschluss von Feuchtigkeit wurden 100 g (0,7 Mol) Crotylbromid mit 110 g (1,2 Mol) Kupfer-I-cyanid versetzt. Das Gemisch wurde bis zum Eintritt der Reaktion langsam erwärmt und anschliessend 2 Stunden bei 60°, danach eine halbe Stunde bei 95° kräftig gerührt. Unter vermindertem Druck (200 mm) erfolgte Abdestillation des Nitrils und Trocknung des Rohproduktes über Phosphorpentoxid.

Die Destillation über eine Füllkörperkolonne ergab reines farbloses Produkt.
Sdp. 143-145°.
Ausbeute: 46 g (76 % d.Th.)

1.2 3-Pentensäure.[59]

138 g (1,3 Mol) 3-Pentenonitril wurden bei 80° tropfenweise mit 162,5 ccm (1,9 Mol) konz. Salzsäure versetzt und im Anschluss eine Stunde bei angegebener Temperatur gerührt. Nach Wasserzusatz erfolgte Ätherextraktion, Trocknung der ätherischen Phase und Abdestillation des Lösungsmittels. Das Rohprodukt wurde über eine Vigreux-Kolonne destilliert.
Sdp. 92-94°.
Ausbeute: 112 g (65 % d.Th.)

1.3 ß,γ-Dibromvaleriansäure.[61]

112 g (1,1 Mol) 3-Pentensäure in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Ausschluss von Tageslicht mit 179 g (2,2 Mol) Brom in 1620 g Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt. Nach zwanzigstündigem Stehen im Dunkeln erfolgte Abdestillation des Lösungsmittels. Das erhaltene gelbe Öl wurde gleich weiter verarbeitet.
Ausbeute: 276,5 g (93 % d.Th.)

---

61) J.E. Mackenzie, Liebigs Ann.Chem. 283, 82 (1894).

1.4 ß,γ-Dibromvaleriansäure-methylester.[62]

276,5 g (1,1 Mol) ß,γ-Dibromvaleriansäure (Rohprodukt) in 1600 ccm Methanol wurden unter Kühlung mit 100 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach achtstündigem Erhitzen am Rückfluss erfolgte Abdestillation des Methanols zu zwei Drittel, Verdünnung mit 2 l Wasser und Ätherextraktion. Nach Neutralwaschen der Ätherphase, Trocknung und Abdestillation wurde der gelbe Rückstand im Vakuum destilliert.
Sdp.$_{14}$: 108-110°.
Ausbeute: 186 g (64 % d.Th.)

1.5 3-Pentensäuremethylester.[62]

186 g (0,6 Mol) ß,γ-Dibromvaleriansäure-methylester in 1700 ccm absolutem Methanol wurden portionsweise mit 134 g (5 Mol) Zinkstaub versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rühren auf 60° und anschliessender Abfiltration des Zinkstaubes wurde die methanolische Lösung mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung verdünnt und mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne destilliert.
Sdp.$_{625}$: 128,1-128,3°.
Ausbeute: 55 g (71 % d.Th.)

1.6 3-Penten-1-ol.[62]

55 g (0,5 Mol) 3-Pentensäuremethylester in 125 ccm absolutem Äther wurden unter Eiskühlung zu 36,5 g (1 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 360 ccm absolutem Äther zugetropft. Nach dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss und sechsstündigem Rühren bei Raumtemperatur erfolgte Zugabe von 100 ccm Wasser zum Reduktionsgemisch. Anschliessende Zugabe von 350 ccm 10 %ige Schwefelsäure hatte die Lösung des Niederschlages zur Folge. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Nach Neutralwaschune der vereinigten Ätherextrakte mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknung

---

62) H.L. Goering, S.J. Cristol und K. Dittmer, J.Amer.chem. Soc. 70, 3314 (1948).

wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der farblose Rückstand wurde im Vakuum über eine Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger destilliert.

$Sdp._{150}$: 79,5-80°.

Ausbeute: 30 g (72 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 100°, 20 psi) ergab, dass der nach dieser Methode dargestellte trans-3-Penten-1-ol 8,5 % cis-3-Penten-1-ol enthält (entgegen der Literaturangabe).

Im Infrarotspektrum lag die für -CH=CH- (trans) charakteristische Absorptionsbande bei 970 cm^{-1}, während die bei 700 cm^{-1} liegende Bande beweisend für -CH=CH- (cis) war. ν_{C-O} = 1050 cm^{-1} (primärer Alkohol); ν_{O-H} = 3620 cm^{-1}.

2. Weiterer Weg zur Synthese von 3-Penten-1-ol.

2.1 Darstellung von Brom-5-penten-2.[42)]

18,8 (0,2 Mol) Methylcyclopropylcarbinol und 99 ccm 48 %ige Bromwasserstoffsäure wurden bei einer Temperatur von 5-10° eine halbe Stunde gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige Schicht mit Petroläther extrahiert, beide Lösungen vereinigt und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach Trocknung wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der farblose Rückstand war gaschromatographisch (2mK, 100°, 25 psi) einheitlich.

Sdp. 122-124°.

Ausbeute: 32 g (98 % d.Th.)

2.2 Darstellung von Acetoxy-5-penten-2.[42)]

30 g (0,2 Mol) Brom-5-penten-2 wurden mit einer Lösung von 20 g (0,2 Mol) wasserfreiem Kaliumacetat in 120 ccm Eisessig 15 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser erfolgte Ätherextraktion, Neutralwaschung mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Trocknung der Ätherphase. Nach Abzug des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum über eine Kolonne destilliert.

$Sdp._{12}$: 120-122°.

Ausbeute: 17 g (66 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 100°, 20 psi) ergab eine uneinheitliche Substanz, die aus 1 % nicht umgesetzten Bromid, 9 % Acetat des Methylcyclopropylcarbinols und 90 % Acetoxy-5-penten-2 bestand.

2.3. 3-Penten-1-ol.[42)]

17 g (0,1 Mol) Acetoxy-5-penten-2 wurden mit 14 g (0,3 Mol) Kaliumhydroxid in 140 ccm Methanol durch 15 stündiges Erhitzen am Rückfluss verseift. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknung der neutral gewaschenen Ätherlösung ergab die Abdestillation des Lösungsmittels einen farblosen Rückstand, der fraktioniert wurde.
Sdp.$_{150}$: 78-80°.
Ausbeute: 4 g (35 % d.Th.)

Das Gaschromatogramm (2mK, 100°, 20 psi) zeigte 3 Peaks, die dem Methylcyclopropylcarbinol mit 8,5 %, dem trans-3-Penten-1-ol mit 91 % und dem cis-3-Penten-1-ol mit 0,5 % zugeordnet werden konnten.

Das Infrarotspektrum des auf diese Weise dargestellten Alkohols ist nicht identisch mit dem des synthetisch gewonnenen 3-Penten-1-ols. Es zeigte zusätzliche Banden geringer Intensität bei 820 und 1020 cm^{-1}, beweisend für Dreiringverbindung und ausserdem eine schwache Bande bei 1090 cm^{-1} (sekundärer Alkohol).

3. Darstellung von 3-Penten-1-yl-p-toluolsulfonat.

4,3 g (0,05 Mol) 3-Penten-1-ol wurden in 8 g (0,1 Mol) getrocknetem Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung erfolgte portionsweise Zugabe von 9,2 g (0,05 Mol) p-Toluolsulfochlorid. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie bei I,2 beschrieben.
Ausbeute: 10,2 g (83 % d.Th.)

Das Tosylat konnte ebenfalls nicht kristallin erhalten werden. Bei Abkühlung nur glasartiges Erstarren.
Das Infrarotspektrum zeigte keine OH-Bande mehr.

Analyse:

Einwaage: 3,670 mg - CO_2: 7,98 mg - H_2O: 2,36 mg

Einwaage: 4,888 mg - n/50 Jodlsg.: 1,99 ccm

$C_{12}H_{16}O_3S$ (240,31) Ber.: C 59,97 % H 6,72 % S 13,34 %

Gef.: C 59,34 % H 7,20 % S 13,05 %

4. Methanolyse des 3-Penten-1-yl-p-toluolsulfonates.

4,8 g (0,02 Mol) p-Toluolsulfonat in 250 ccm absolutem Methanol wurden unter Zusatz von 4 g (0,04 Mol) trockenem Calciumcarbonat 10,5 Tage bei 60° solvolysiert. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu I, 4.5 (s.S. 53).

Ausbeute: 3,8 g

Die schwach gelb gefärbte Substanz konnte nicht fraktioniert werden, da die Temperatur stetig von 60-100° anstieg.

Die gaschromatographische Untersuchung (2mK, 100°, 10 psi) des farblosen Destillates ergab 4 Substanzen, die auf einer 8 m Hyprosesäule bei 100° und 2 atü Heliumdruck präparativ getrennt und anschliessend durch Infrarotspektroskopie identifiziert wurden.

1. Gaschromatographie-Fraktion.

Das Infrarotspektrum zeigte starke Absorption bei 1100 cm^{-1} (Äthergruppierung). Intensive Banden bei 820 und 1020 cm^{-1} zeigten Dreiring an. Es handelte sich bei dieser Fraktion um den Methyläther des Methylcyclopropylcarbinols, der sich zu 33 % bei der Methanolyse gebildet hatte. Das erhaltene Spektrum war identisch mit dem des synthetisch dargestellten Methylcyclopropylcarbinyl-methyläthers.

2. Gaschromatographie-Fraktion.

Intensive Atherbande bei 1100 cm^{-1}. Die bei 965 cm^{-1} liegende starke Absorption deutete auf eine -CH=CH- (trans) Bande hin. Das Spektrum war identisch mit dem des synthetisch dargestellten Methyläthers des 3-Penten-1-ols. 23 % von diesem Äther hatten sich bei der Methanolyse gebildet.

3. Gaschromatographie-Fraktion.

Intensive Ätherbande bei 1100 cm^{-1}. Starke Absorption bei 700 cm^{-1} deutete auf eine -CH=CH (cis) Gruppierung hin. Das Auftreten dieser Absorptionsbande und das Fehlen der für die -CH=CH (trans) Gruppierung beweisende Bande war Hinweis genug für das Vorliegen des Methyläthers von 3-Penten-1-ol (cis). Dieser Äther lag zu 8 % vor.

Bei der im Gaschromatogramm zu 36 % vorliegenden 4. Substanz handelte es sich um einen Kohlenwasserstoff, der durch Ultraviolett-Spektroskopie identifiziert wurde. λ_{max} ergab einen Wert von 225mμ. Der Literaturwert für trans Piperylen wird mit λ_{max}= 223mμ angegeben. Es handelte sich somit um den Kohlenwasserstoff trans Piperylen, der durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol entstanden war.

5. Darstellung der Äther von Methylcyclopropylcarbinol und 3-Penten-1-ol.

Beide Äther wurden nach der Methode von Eugen Müller[63] durch Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf Methylcyclopropylcarbinol bezw. 3-Penten-1-ol in Gegenwart von Bortrifluorid-diätherat dargestellt. Nach der gaschromatographischen Analyse (2mK,100°, 10 psi) lagen die jeweiligen Äther zu 50 % vor. Die Trennung nicht umgesetzter Alkohol-gebildeter Äther gelang nicht durch Destillation, wohl aber durch präparative Gaschromatographie. Die jeweilige erste Fraktion enthielt den Äther.

6. Umsetzung von Brom-5-penten-2 mit Kaliumcarbonat und Silberoxid.

6.1 Umsatz mit Kaliumcarbonat.

5 g (0,03 Mol) Bromid wurden mit 8,2 g (0,06 Mol) Kaliumcarbonat in 85 ccm Wasser 4 Stunden unter Rückfluss und kräfti-

---

63) E. Müller, R. Heischkeil und M. Bauer, Liebigs Ann.Chem. 677, 55 (1964).

gem Rühren erhitzt. Nach erfolgter Ätherextraktion und Trocknung der ätherischen Lösung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine Kolonne mit Kühlfinger abdestilliert. So konnte ein farbloser Rückstand gewonnen werden.
Ausbeute: 1,5 g

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 70°, 40 psi) ergab 80 % Methylcyclopropylcarbinol, 19 % nicht umgesetztes Bromid und 1 % Kohlenwasserstoff.

6.2 Umsatz mit Silberoxid.

7 g (0,05 Mol) Bromid wurden in einer Suspension von Silberoxid - dargestellt aus 17 g (0,1 Mol) Silbernitrat in 100 ccm Wasser, gefällt mit 10 %iger Kalilauge - in 200 ccm Wasser 24 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Abfiltration vom Silberoxid und Sättigung der wässrigen Lösung mit Natriumchlorid erfolgte Ätherextraktion, Trocknung der vereinigten Ätherlösungen und Abdestillation des Lösungsmittels über eine Kolonne mit Kühlfinger. Es wurde ein farbloser Rückstand gewonnen.
Ausbeute: 2,8 g

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 70°, 40 psi) ergab 90 % Methylcyclopropylcarbinol, 10 % Kohlenwasserstoff und kein Bromid mehr. Von dem Gemisch wurde ein Ultravioletts-pektrum aufgenommen. Es handelt sich nach dem Ergebnis um trans Piperylen mit λ_{max} = 225mμ (Lit. λ_{max} = 223mμ).

7. Darstellung von Methyl-2-penten-2-ol-5.

7.1 Brom-5-methyl-2-penten-2.[42)]

Das Gemisch von 47 g (0,5 Mol) Dimethylcyclopropylcarbinol und 198 ccm 48 %ige Bromwasserstoffsäure wurde 1 Stunde bei einer Temperatur zwischen +5 und +10° gerührt. Danach erfolgte Abtrennung der organischen Phase und Extraktion der wässrigen Schicht, und zwar dreimal mit je 50 ccm Petroläther (30-50°). Die organische Phase und die Petrolätherextrakte wurden vereinigt mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, anschliessend mit Wasser durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Der Petroläther wurde über eine

Kolonne abdestilliert; dadurch konnte ein farbloses Produkt erhalten werden.
$Sdp._{88}$: 85-87°
Ausbeute: 75 g (99 % d.Th.)

Das Gaschromatogramm (2mK, 100°, 25 psi) zeigte eine einheitliche Substanz; bereits das Rohprodukt war rein. Im allgemeinen kann auf eine Destillation verzichtet werden. Selbst bei einer Reaktionszeit von nur 10 Minuten bei angegebener Temperatur zeigte die gaschromatographische Analyse ein einheitliches Produkt.

7.2 Acetoxy-5-methyl-2-penten-2.[42)]

75 g (0,5 Mol) Brom-5-methyl-2-penten-2 wurden mit einer Lösung von 53 g (0,5 Mol) wasserfreiem Kaliumacetat in 240 ccm Eisessig 12 Stunden am Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und anschliessend dreimal mit je 150 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Natriumcarbonatlösung neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels erfolgte Destillation des farblosen Rückstandes über eine Vigreux-Kolonne.
$Sdp._{26}$: 71-73°.
Ausbeute: 49 g (75 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 100°, 25 psi) ergab ein einheitliches Produkt.

7.3 Methyl-2-penten-2-ol-5.[42)]

47 g (0,3 Mol) Acetoxy-5-methyl-2-penten-2 wurden mit 29 g (0,5 Mol) Kaliumhydroxid in 270 ccm Methanol durch zwölfstündiges Erhitzen am Rückfluss verseift. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschah analog zu II, 2.3.
$Sdp._{13}$: 57,5-58°.
Ausbeute: 20,5 g (61 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 100°, 35 psi) ergab eine einheitliche Substanz.

Das Infrarotspektrum zeigte keine für Dreiring charakteri-

stische Banden mehr, aber starke Absorption bei 830 cm^{-1}, was beweisend für eine -C=CH- Gruppierung ist. ν_{C-O} als charakteristische Absorptionsbande für den primären Alkohol lag bei 1050 cm^{-1}.

8. Darstellung von Methyl-2-penten-2-yl-5-p-toluolsulfonat.

5 g (0,05 Mol) Methyl-2-penten-2-ol-5 wurden in 8 g (0,1 Mol) getrocknetem Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung erfolgte portionsweise Zugabe von 9,2 g (0,05 Mol) p-Toluolsulfochlorid. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschah analog zu I, 2.
Ausbeute: 9,2 g (74 % d.Th.)

Die Substanz konnte nicht kristallin erhalten werden. Bei Abkühlung nur glasartiges Erstarren. Zur Reinigung der Substanz wurde das Ausschüttelverfahren angewandt.

Das Infrarotspektrum des Tosylates zeigte eindeutig keine OH-Bande mehr.

Analyse:
Einwaage: 4,269 mg - CO_2: 9,61 mg - H_2O: 2,84 mg
Einwaage: 5,998 mg - n/50 Jodlsg.: 2,30 ccm
$C_{13}H_{19}O_3S$ (255,34) Ber.: C 61,39 % H 7,13 % S 12,61 %
Gef.: C 61,43 % H 7,44 % S 12,29 %

9. Darstellung von Methyl-2-penten-2-yl-5-ß-naphthylsulfonat.

4 g (0,04 Mol) Methyl-2-penten-2-ol-5 wurden in 24 g (0,3 Mol) getrocknetem Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung erfolgte langsame Zugabe von 9,1 g (0,04 Mol) ß-Naphthylsulfochlorid, das in wenig Pyridin gelöst war. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschah wie unter I, 3 angegeben.
Ausbeute: 7,4 g (64 % d.Th.)

Auch das Methyl-2-penten-2-yl-5-ß-naphthylsulfonat konnte nicht kristallin erhalten werden. Bei -70° und längeres Stehen erfolgte nur glasartiges Erstarren. Zur Reinigung wurde das beschriebene Ausschüttelverfahren benutzt.

Das Infrarotspektrum zeigte keine OH-Absorption mehr. Die für die -O-SO_2-R Gruppe charakteristischen Banden lagen bei 1360 cm^{-1} (ν_{asym}) und 1180 cm^{-1} (ν_{sym}).

Analyse:
Einwaage: 4,175 mg - CO_2: 10,05 mg - H_2O: 2,29 mg
Einwaage: 4,522 mg - n/50 Jodlsg.: 1,61 ccm
$C_{16}H_{18}O_3S$ (290,36) Ber.: C 66,19 % H 6,24 % S 11,05 %
Gef.: C 65,69 % H 6,14 % S 11,41 %

10. Umsetzung von Brom-5-methyl-2-penten-2 mit Kaliumcarbonat und mit Silberoxid.

10.1 Umsatz mit Kaliumcarbonat.

5 g (0,03 Mol) Bromid in 84 ccm 10 %iger Kaliumcarbonatlösung (Verhältnis Bromid zu Kaliumcarbonat = 1:2) wurden 4 Stunden unter Rühren erhitzt und nach Abkühlung analog zu II,6.1 aufgearbeitet.
Ausbeute: 1,5 g

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 100°, 35 psi) ergab 76 % Dimethylcyclopropylcarbinol, 12 % Kohlenwasserstoff und 12 % nicht umgesetztes Bromid.

10.2 Umsatz mit Silberoxid.

10 g (0,06 Mol) Bromid wurden 24 Stunden bei Raumtemperatur in einer Suspension von Silberoxid - dargestellt aus 20,4 g (0,12 Mol) Silbernitrat in 150 ccm Wasser durch Fällung mit 10 %iger Kalilauge - in 200 ccm Wasser kräftig gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu II,6.2.
Ausbeute: 3,8 g

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 100°, 35 psi) ergab 90 % Dimethylcyclopropylcarbinol und 10 % Kohlenwasserstoff (2-Methyl-pentadien-2,4). Brom-5-methyl-2-penten-2 konnte nicht mehr gefunden werden.

Die Infrarotspektren der Isomerisierungsversuche zeigten eindeutig das Vorliegen der Dreiringalkohole und waren identisch mit den Spektren der reinen Verbindungen. Einen weiteren Beweis für erfolgte Bildung der Dreiringalkohole aus den offenkettigen Bromiden konnte durch Darstellung der p-Nitrobenzoate der zurückgebildeten Alkohole und Schmelz-

punktsidentität mit den p-Nitrobenzoaten der reinen Dreiringalkohole erbracht werden.

11. Verseifung des p-Nitrobenzoates von Methyl-2-penten-2-ol-5.[64]

2,5 g (0,01 Mol) p-Nitrobenzoat des Methyl-2-penten-2-ols-5 vom Schmp. 39-41° wurden in 500 ccm wässrigem Aceton (10 % Wasserzusatz) gelöst und diese Lösung auf fünf starkwandige Ampullen gleichmässig verteilt. Die Verseifung der Substanz in den zugeschmolzenen Ampullen dauerte 10 Tage bei einer Temperatur von 100°. Die mit 1,2 l Wasser verdünnte Lösung wurde anschliessend mit Natriumhydrogencarbonatlösung gegen Phenolphthalein schwach alkalisch eingestellt und 72 Stunden kontinuierlich mit Äther extrahiert. Nach Trocknung der Ätherphase erfolgte das Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Kolonne mit Kühlfinger. Die Destillation wurde bei einer Temperatur von 35° am Kolonnenkopf abgebrochen. Der verbleibende Rückstand wurde zur Trennung des Substanzgemisches der Säulenchromatographie unterworfen.

Die Trennung erfolgte über Aluminiumoxid ("Woelm"), sauer, Aktivitätsstufe I und wurde nicht quantitativ verfolgt.

Die 1. Fraktion wurde mit Petroläther eluiert. Wie das Gaschromatogramm (2mK, 100°, 10 psi) zeigte, enthielt diese Fraktion einen Kohlenwasserstoff, der nicht identifiziert wurde.

Die 2. Fraktion - eluiert mit 50 % Benzol in Petroläther - ergab beim vorsichtigen Abdampfen einen festen Rückstand, der aus Petroläther umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 86-88° ergab. Ein Mischschmelzpunkt mit dem p-Nitrobenzoat des Dimethylcyclopropylcarbinols zeigte keine Depression. Es handelt sich, wie auch das Infrarotspektrum zeigte, bei dem festen Rückstand um das p-Nitrobenzoat des Dimethylcyclopropylcarbinols. Offenkettiger Alkohol, also Methyl-2-penten-2-ol-5, als auch Dimethylcyclopropylcarbinol konnten in dieser Fraktion nicht gefunden werden.

---

64) Zur Methodik vergl. H.L. Goering und W.D. Closson, J.Amer.chem.Soc. 83, 3516 (1961).

Die 3. Fraktion, mit Äther eluiert, ergab gaschromatographisch (2mK, 100°, 10 psi) untersucht nur Dreiringalkohol. Offenkettiger Alkohol konnte nicht gefunden werden.

12. Verseifung des Acetoxy-5-methyl-2-penten-2.

4,2 g (0,03 Mol) Acetat wurden in 500 ccm eines Gemisches aus Aceton/Wasser im Verhältnis 1:1 gelöst und mit verdünnter Natronlauge ein p_H-Wert von 8,5 eingestellt. Nach Zugabe von 3,5 g (0,03 Mol) Calciumcarbonat erfolgte Verteilung der Mischung auf 5 starkwandige Ampullen. Diese wurden dann zugeschmolzen und in einem Ölbad 20 Tage lang auf 100° erwärmt. Nach dieser Zeit erfolgte nach guter Abkühlung Öffnung der Ampullen, Abfiltration vom Calciumcarbonat und Verdünnung der Reaktionslösung mit Wasser auf 1 Liter. Nach 72-stündiger Extraktion der wässrigen Lösung mit Äther in der Kutscher-Steudel-Apparatur und anschliessender Trennung beider Schichten, wurde der über Natriumsulfat getrocknete Äther über eine Kolonne abdestilliert. Der verbleibende farblose Rückstand wurde auf einer 2m K-Säule bei 100° und 20 psi Wasserstoffdruck gaschromatographiert und ergab 4 Peaks, die durch Vergleichspräparate folgenden Verbindungen zugeordnet werden konnten:

1. Peak: 2-Methyl-butadien mit 0,1 %
2. Peak: Dimethylcyclopropylcarbinol mit 10,7 %
3. Peak: Nicht umgesetztes Acetat mit 78,9 %
4. Peak: 2-Methyl-penten-2-ol-5 mit 10,1 %

13. Hydrierung des Methyl-2-penten-2-ols-5.

5 g (0,05 Mol) Methyl-2-penten-2-ol-5 wurden in 50 ccm Äthanol gelöst und nach Willstätter hydriert. Nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde der farblose Rückstand unter vermindertem Druck destilliert und ergab gaschromatographisch (2mK, 100°, 35 psi) eine einheitliche Substanz.
$Sdp._{90}$: 74-75°
Ausbeute: 4,9 g (96 % d.Th.)

14. Darstellung von 2-Methyl-pentanyl-ß-naphthylsulfonat.

4,5 g (0,04 Mol) 2-Methyl-pentanol wurden in 8 g (0,1 Mol)

getrocknetem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung portionsweise mit 9,1 g (0,04 Mol) ß-Naphthylsulfochlorid, das in wenig Pyridin gelöst war, versetzt. Die sich anschliessende Aufarbeitung erfolgte nach der Vorschrift I,3.
Ausbeute: 4,6 g (36 % d.Th.)

Das Naphthylsulfonat konnte nicht kristallin erhalten werden; nur glasartiges Erstarren der Verbindung bei Abkühlung. Die Reinigung der Substanz erfolgte nach dem Ausschüttelverfahren.

Das Infrarotspektrum zeigte keine OH-Bande mehr an, starke Absorption bei 1180 und 1360 cm^{-1} waren charakteristisch für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung.

Analyse:

In diesem Fall wurde eine Schwefelbestimmung nach der Methode von F. Hölscher[65] durchgeführt. Dabei wurde die Substanz in einem Perlenrohr im Sauerstoffstrom am Platinkontakt verbrannt und die Verbrennungsgase in einer im vorderen Rohrteil befindlichen Perlenfüllung, die mit 5 %iger Wasserstoffperoxidlösung benetzt ist, absorbiert. Nach dem Ausspülen des Rohres wurde das SO_4-Ion durch Titration mit Natronlauge bestimmt.

Einwaage: 28,84 mg - n/10 Natronlauge: 1,892 ccm
$C_{16}H_{20}O_3S$ (292,38) Ber.: S 10,97 %
Gef.: S 10,52 %

---

65) L. Gattermann und H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 32. Aufl., S. 70, Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin (1947).

III. Das Cyclopropylcarbinylsystem.

1. Darstellung von Methylcyclopropylcarbinol.

Zu 15 g (0,4 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ccm absolutem Äther wurden innerhalb von 2 Stunden 84 g (1 Mol) Methylcyclopropylketon zugetropft. Nach erfolgtem zweistündigen Erhitzen am Rückfluss wurde Wasser zugegeben und anschliessend solange 4n Natronlauge zur Lösung der Komplexverbindung zugetropft, bis sich der gebildete Niederschlag körnig abgeschieden hatte. (Siehe Anmerkung) Die ätherische Phase wurde abdekantiert, über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend der Äther über eine Kolonne abdestilliert.

Der Rückstand (73,5 g = 84 % d.Th.) bestand, wie die gaschromatographische Analyse (2mK, 70°, 40 psi) zeigte, zu 93 % aus Methylcyclopropylcarbinol und zu 7 % aus Pentanol-2[66]. Durch mehrmalige Destillation über eine Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger unter Normaldruck konnte praktisch reiner Methylcyclopropylcarbinol erhalten werden.
Sdp. 121-122°
Ausbeute: 50,5 g (58 % d.Th.)

Das Infrarotspektrum zeigte eine Aufspaltung der für den Dreiring charakteristischen Banden im Absorptionsgebiet von 1020 und 820 cm^{-1}.

2. Darstellung des p-Toluolsulfonates vom Methylcyclopropylcarbinol über das Alkoholat.

4,306 g (0,05 Mol) Methylcyclopropylcarbinol wurden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und bei Raumtemperatur mit 1,1498 g

---

Anmerkung: Da die untersuchten Cyclopropylcarbinole alle sehr empfindlich gegenüber Säuren waren, wurde bei ihrer Darstellung aus den Ketonen durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid auch im folgenden stets alkalisch aufgearbeitet.

66) C.G. Overberger und A.E. Borchert, J.Amer.chem.Soc. 82, 4896 (1960).

(0,05 Mol) Natrium versetzt. Die sofort eintretende Reaktion hatte nach kurzer Zeit eine Trübung zur Folge mit späterer Ausflockung des gebildeten Alkoholates aus der Reaktionslösung. Da über Nacht noch keine vollständige Umsetzung des Natriums erzielt werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch 10 Stunden gelinde erwärmt und dann nochmals über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Während dieser Zeit bildete sich ein dicker, gallertiger Niederschlag und Gelbfärbung erfolgte.

Zu dem gebildeten Alkoholat erfolgte Zugabe von 8,933 g (0,05 Mol) frisch umkristallisiertes p-Toluolsulfochlorid in 100 ccm absolutem Äther. Die Zugabe erfolgte tropfenweise und unter kräftigem Rühren. Die aufgetretene Gelbfärbung verschwand dabei. Nach 48-stündiger Reaktionszeit wurde von dem gebildeten kristallinen Niederschlag abzentrifugiert und die Ätherphase abdekantiert. Nach Abzug des Äthers im Vakuum konnte ein schwach gelb gefärbtes Produkt erhalten werden, das bei Abkühlung zur Kristallisation gebracht werden konnte, jedoch bei Raumtemperatur ölig blieb. Eine Umkristallisation oder ein Umlösen war nicht möglich.
Ausbeute: 8,8 g (83 % d.Th.)

Das Infrarotspektrum zeigte keine OH-Absorption mehr; d.h. die Umsetzung war vollständig. Die für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung charakteristischen Banden waren vorhanden und intensiv ausgeprägt.

Das so erhaltene Tosylat wurde einerseits der Hydrolyse und andererseits der Acetolyse unterworfen.

Analyse:
Einwaage: 30,41 mg - 0,01 n $Ba(NO_3)_2$-Lösung: 26,00 ccm
$C_{12}H_{16}O_3S$ (240,31) Ber.: S 12,88 %
Gef.: S 13,35 %

3. Darstellung von Methylcyclopropylcarbinyl-p-nitrobenzoat.

3 g (0,03 Mol) Alkohol wurden in 50 ccm getrocknetem Pyridin gelöst und bei 0° portionsweise mit 7,9 g (0,04 Mol) p-Nitro-

benzoylchlorid versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur und anschliessendem Stehen über Nacht bei 0° wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und überschüssiges Pyridin mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, die wässrige Phase im Anschluss mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung und Abdestillation des Lösungsmittels konnte ein schwach gelb gefärbter Rückstand erhalten werden, der aus Petroläther umkristallisiert wurde.
Schmp. 57-59°.
Ausbeute: 4 g (52 % d.Th.)

4. p-Nitrobenzoat von Methylcyclopropylcarbinol, der aus dem Brom-5-penten-2 mit Silberoxid gewonnen wurde.

1 g (0,01 Mol) erhaltener Alkohol in 20 ccm getrocknetem Pyridin wurde mit 2,3 g (0,01 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid bei 0° unter kräftigem Rühren umgesetzt. Der Ansatz wurde wie unter III, 3 beschrieben aufgearbeitet.
Schmp. 56-58°.
Ausbeute: 0,6 g (50 % d.Th.)

5. Umsatz des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

5.1 Hydrolyse.

4 g (0,02 Mol) des p-Toluolsulfonates wurden in 200 ccm einer Wasser-Aceton-Mischung im Verhältnis 1:4 gelöst und 15 Tage bei 60° unter Zusatz von 8 g Calciumcarbonat unter Rühren hydrolisiert. Nach Abfiltration vom Calciumcarbonat erfolgte Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 1 l Wasser und Zugabe von Kochsalz bis zur Sättigung. Die sich anschliessende Extraktion mit Äther wurde viermal mit je 150 ccm durchgeführt. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel unter Normalbedingungen abdestilliert und der verbleibende gelbe Rückstand gaschromatographisch analysiert (4mK, 130°, 20 psi). - Es konnte festgestellt werden, dass keine Umlagerung der Verbindung unter den Hydrolysebedingungen eingetreten war. Es wurde nur Methylcyclopropylcarbinol gefunden.

5.2 Acetolyse.

4 g (0,02 Mol) p-Toluolsulfonat vom Methylcyclopropylcarbinol wurden in Gegenwart von 4 g wasserfreiem Natriumacetat 15 Tage lang bei 60° in 150 ccm absolutem Eisessig unter Rühren acetolysiert. Nach Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 1 l Wasser wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Äther extrahiert, und zwar viermal mit je 150 ccm. Die Ätherextrakte wurden vereinigt und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Es verblieb ein gelber Rückstand, der reduziert wurde, um die Alkohole zu bekommen.

5.3 Reduktion der Acetate von der Acetolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

4 g ätherische Acetatlösung wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm absolutem Äther eingetropft. Das Reduktionsgemisch wurde anschliessend 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt, 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt und dann aufgearbeitet. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser unter Kühlung wurde überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid zerstört. Die gebildeten Hydroxide setzten sich auch hier körnig ab, so dass der Äther abdekantiert werden konnte. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende gelbe Rückstand wurde gaschromatographisch (4mK, 130°, 20 psi) analysiert. Die Untersuchung ergab folgendes Resultat: neben Erhaltung des Systems mit 49 % konnte offenkettiger Alkohol, 3-Penten-1-ol mit 51 %, gefunden werden. Zur Vierringbildung kam es nicht.

6. Darstellung von Methylcyclopropylcarbinylacetat.[67]

7,8 g (0,1 Mol) Acetylchlorid wurden in 125 ccm Benzol gelöst und tropfenweise zu einer eiskalten Lösung von 8,6 g (0,1 Mol)

---

67) Vergl. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 8, 547 (1952).

Methylcyclopropylcarbinol in 8,7 g (0,1 Mol) getrocknetem Pyridin, das mit 30 ccm Petroläther (50-70°) versetzt war, zugegeben. Beim Eintropfen des Säurechlorides schied sich sofort Pyridinhydrochlorid ab. Nach vierstündigem Stehen der Reaktionsmischung bei 0° wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mehrere Male mit Wasser gewaschen und anschliessend über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der farblose Rückstand bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne destilliert.
Sdp. 136-138°.
Ausbeute: 8 g (62,5 % d.Th.)

Die gaschromatographische Analyse (2mK, 70°, 40 psi) ergab eine einheitliche Substanz.

Das Infrarotspektrum zeigte Dreiringbanden bei 820 und 1020 cm^{-1} und starke Absorption bei 1240 cm^{-1}, beweisend für die Estergruppierung.

7. Umsatz des Methylcyclopropylcarbinylacetates.

7.1 Acetolyse.

2,5 g (0,02 Mol) Acetat wurden in Gegenwart von 4 g (0,05 Mol) wasserfreiem Natriumacetat in 100 ccm absolutem Eisessig gelöst und 15 Tage bei einer Temperatur von 60° gerührt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt, mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat erfolgte Abdestillation des Äthers. Es verblieb ein farbloses Produkt.

7.2 Reduktion des Acetolyseproduktes vom Methylcyclopropylcarbinylacetat.

Die ätherische Acetatlösung wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm absolutem Äther eingetropft. Anschliessend erfolgte vierstündiges Erhitzen unter Rückfluss, dann wurde das Reduktionsgemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt und aufgearbeitet. Durch tropfenweise Zugabe von Wasser unter Kühlung wurde überschüssiges Reduktionsmittel zerstört.

Die entstandenen Hydroxide setzten sich körnig ab, so dass der Äther abdekantiert werden konnte. Der Rückstand wurde noch zweimal mit je 25 ccm Äther ausgerührt. Nachdem die vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat getrocknet worden waren, konnte das Lösungsmittel abdestilliert werden. Es verblieb ein farbloser Rückstand, der auf einer 4m K-Säule bei 130° und 20 psi gaschromatographisch analysiert wurde. Die Untersuchung ergab 2 Peaks, wovon der mit grösserer Retentionszeit dem Methylcyclopropylcarbinol mit 91 % zugeordnet werden konnte. Bei dem anderen Peak handelt es sich um offenkettigen Alkohol, 3-Penten-1-ol, der sich zu 9 % gebildet hatte.

8. Darstellung von Dimethylcyclopropylcarbinol.

85,2 g (0,6 Mol) Methyljodid in 270 ccm absolutem Äther wurden tropfenweise zu 14,5 g (0,6 Mol) Magnesiumspäne in 480 ccm absolutem Äther unter Rühren zugetropft. Anschliessend wurde die Grignardlösung 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Unter Kühlung erfolgte dann Zugabe von 25,2 g (0,3 Mol) Cyclopropylketon. Nach dreistündigem Erhitzen am Rückfluss wurde das Reaktionsprodukt auf 1 kg Eis aufgegossen und ausgefallenes Magnesiumhydroxid mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung aufgelöst. Nach Abtrennung der Ätherphase wurde die mit Natriumchlorid gesättigte wässrige Schicht mit Äther extrahiert. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Äthers erfolgte Destillation über eine Vigreux-Kolonne und ergab gaschromatographisch (2mK, 70°, 30 psi) einheitliches Produkt.
$Sdp._{95}$: 68-70°.
Ausbeute: 18 g (67 % d.Th.)

9. Darstellung von Dimethylcyclopropylcarbinyl-p-nitrobenzoat.

3,5 g (0,03 Mol) Alkohol in 50 ccm getrocknetem Pyridin wurden bei 0° unter Rühren mit 6,8 g (0,04 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte analog zu III,3.

Schmp. 89-90°.

Ausbeute: 4,5 g (50 % d.Th.)

Die Infrarotspektren von Methyl- und Dimethylcyclopropylcarbinol zeigten starke Absorption bei 820 und 1015 cm^{-1}, Banden, die dem Dreiring zugeordnet werden. Die ausgeprägte Bande bei 1090 cm^{-1} ist charakteristisch für den sekundären Alkohol, die bei 1160 cm^{-1} für den tertiären Alkohol.

IV. Das substituierte Cyclopropylcarbinylsystem.

1. Darstellung von Cyclopropancarbonsäurechlorid.[52)]

51 g (0,6 Mol) käufliche Cyclopropancarbonsäure wurden unter Rühren in 84 g (1 Mol) frisch destilliertes Thionylchlorid in einer Stunde eingetropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei 70° gehalten. Die Destillation unter Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne ergab ein farbloses Produkt.
Sdp. 113-114°.
Ausbeute: 52 g (91 % d.Th.)

2. Darstellung von Chlormethylcyclopropylketon.

62,5 g (0,6 Mol) frisch bereitetes Cyclopropancarbonsäurechlorid wurden in 200 ccm absolutem Äther gelöst und unter Eiskühlung und starkem Rühren zu 2,6 l über Kaliumhydroxid getrockneter ätherischer Diazomethanlösung (1,4-1,6 Mol) innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Nach Stehen der Reaktionslösung über Nacht erfolgte unter Wasserkühlung und kräftigem Rühren Zugabe von 115 g (1,2 Mol) konzentrierter Salzsäure zu der ätherischen Diazoketonlösung. Unter stürmischer Stickstoffentwicklung trat Zersetzung des Diazoketons und Bildung des Chlormethylcyclopropylketons ein. Nach anschliessend zweistündigem Erhitzen unter Rückfluss wurde von der wässrig-sauren Phase, die verworfen wurde, abgetrennt und die ätherische Schicht mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther über eine Kolonne abgezogen. Die anschliessende Destillation des gelben Rückstandes uber eine Vigreux-Kolonne ergab ein schwach gelb gefärbtes Produkt.
Ausbeute: 50 g (70 % d.Th.)

Das Infrarotspektrum der Substanz ergab neben den Banden, die auf Dreiring hindeuten, eine deutliche Aufspaltung der Carbonylbande und Werte für $\gamma_{C=O}$ von 1712 und 1728 cm^{-1}.
Das Ultraviolettspektrum ergab für λ_{max}=285,4mμ (ε_{max}=47).
Der Brechungsindex betrug n_D^{25} = 1,4690.

3. Darstellung von Fluormethylcyclopropylketon.

100 g (o,85 Mol) Chlormethylcyclopropylketon wurden innerhalb von 1,5 Stunden zu einer auf 140° erwärmten Suspension von 110 g (1,9 Mol) Kaliumfluorid, das 2 Tage lang bei 140° i.V. getrocknet worden war, in 600 g Diäthylenglykol unter Rühren eingetropft. Nach Zugabe der Substanz wurde Vakuum angelegt, um das gebildete und sich bildende, nicht sehr temperaturbeständige Fluormethylcyclopropylketon sofort aus dem Reaktionsgemisch abzudestillieren. Der Druck dabei betrug 100 mm. Nachdem 2 Stunden über abdestilliert worden war, wobei es sich empfiehlt, die Vorlage gut zu kühlen, wurde unterbrochen und das bisherige Destillat erneut in das Reaktionsgemisch eingetropft; Dauer: 30 Minuten. Nun wurde wiederum Vakuum angelegt und abdestilliert. Während der insgesamt sechsstündigen Reaktionszeit verfärbte sich die anfänglich farblose Reaktionsmischung nach dunkelbraun und verharzte schliesslich. Die Rohausbeute betrug 49 g und ergab über eine Vigreux-Kolonne destilliert farbloses Fluormethylcyclopropylketon.

Sdp.$_{50}$: 52-54°.

Ausbeute: 40 g (44,2 % d.Th.)

Nach dieser Methode konnte die Ausbeute dieser Austauschreaktion im Laufe der Zeit von 21 auf 44 % gesteigert werden.

Das Infrarotspektrum zeigte die auf Dreiring deutenden Banden bei 815 und 1025 cm^{-1}, sowie eine Aufspaltung der Carbonylbande: $\nu_{C=O}$ 1710 und 1730 cm^{-1}.

Das Ultravioletttspektrum ergab λ_{max} = 268,2mμ (ε_{max} = 36,9).
Der Brechungsindex betrug: n_D^{25} = 1,4249.

Während das Chlormethylcyclopropylketon eine stark tränenreizende, stechend riechende Flüssigkeit ist, hat man diese Substanzeigenschaft beim Fluormethylcyclopropylketon nicht. Es handelt sich hier um eine acetonartig riechende Flüssigkeit, die keinerlei Reizerscheinung zeigt. Beim Brommethylcyclopropylketon dagegen sind die bei der Chlorverbindung gemachten Beobachtungen um ein Vielfaches gesteigert. Das Bromketon wirkt wie Bromaceton.

Es wurden in der Folge weitere Austauschversuche unternommen, um noch einen besseren Weg zur Darstellung der gewünschten Verbindung zu finden.

4. Darstellung von Brommethylcyclopropylketon.

Zu der aus 31,2 g (0,3 Mol) Cyclopropancarbonsäurechlorid und 1,3 l (0,65-0,75 Mol) ätherischer Diazomethanlösung hergestellten Diazoketonlösung wurde unter Wasserkühlung und starkem Rühren innerhalb von 45 Minuten 143 g (0,6 Mol) 30 %ige Bromwasserstoffsäure zugetropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt, die wässrige Phase abgetrennt und die ätherische Schicht mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach Trocknung des Äthers und anschliessender Abdestillation erfolgte Fraktionierung des verbliebenen gelben Rückstandes über eine Vigreux-Kolonne.
$Sdp._{20}$: 81-83°.
Ausbeute: 35 g (72 % d.Th.)

Auch hier zeigte das Infrarotspektrum neben den auf Dreiring hindeutenden Banden eine Carbonylbandenaufspaltung und ergab Werte von $\nu_{C=O}$ 1708 und 1712 cm^{-1}.

Das Ultraviolettspektrum ergab für λ_{max} = 287,4mμ (ε_{max} = 48,4).
Der Brechungsindex betrug: n_D^{25} = 1,4984.

5. Austauschversuch von Chlor gegen Fluor beim Chlormethylcyclopropylketon.

7 g (0,06 Mol) Chlormethylcyclopropylketon wurden in 40 ccm Dimethylsulfoxid mit 7 g (0,12 Mol) Kaliumfluorid, das über Nacht bei 140° i.V. getrocknet worden war, versetzt und 24 Stunden bei 150° gerührt. Die anschliessende Destillation bei 50 mm Druck ergab kein Fluormethylcyclopropylketon, sondern unverändertes Chlormethylcyclopropylketon und Zersetzungsprodukte, die nicht näher identifiziert wurden.

Die Wiederholung des Versuches ergab auch bei längerer Reaktionszeit (3 Tage) das gleiche Resultat.

6. Austauschversuch von Brom gegen Fluor beim Brommethylcyclopropylketon.

20 g (0,12 Mol) Brommethylcyclopropylketon wurden zu 120 g Diäthylenglykol, in dem 15 g (0,26 Mol) Kaliumfluorid, getrocknet bei 140° i.V., suspendiert waren, bei 140° zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die anschliessende Destillation im Vakuum ergab kein Fluormethylcyclopropylketon, sondern nur Zersetzungsprodukte, die nicht näher identifiziert werden konnten. Zum Schluss der Destillation ging unverändertes Brommethylcyclopropylketon über.

7. Reduktion von Fluormethylcyclopropylketon zum Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Lithiumaluminiumhydrid.

30 g (0,3 Mol) Fluormethylcyclopropylketon, gelöst in 50 ccm absolutem Äther, wurden unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise zu einer Suspension von 5,5 g (0,14 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ccm absolutem Äther zugegeben und im Anschluss daran 3 Stunden unter Eiskühlung und weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid wurde mit Wasser zersetzt, wobei das Reaktionsgemisch gut gekühlt werden musste. Anschliessend wurde alkalisch aufgearbeitet, d.h. es erfolgte solange Zugabe von verdünnter Natronlauge, bis sich Aluminiumhydroxid körnig abschied. Die ätherische Phase wurde abdekantiert, der körnige Rückstand noch zweimal mit je 50 ccm Äther ausgerührt und die vereinigten Ätherphasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Äthers konnte durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne gaschromatographisch (4mK, 130°, 20 psi) einheitliche Substanz erhalten werden.

Sdp.$_{15}$: 50-53°.

Ausbeute: 20 g (70 % d.Th.)

Ein weiterer Ansatz, bei dem das Fluormethylcyclopropylketon 6 Stunden bei Raumtemperatur mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wurde, ergab nach Aufarbeitung und anschliessender gaschromatographischer Untersuchung auf einer 2m K-Säule zwei Peaks, wovon ein Peak als Methylcyclopropylcarbinol identifi-

ziert werden konnte. Bei höheren Temperaturen wird offensichtlich das Fluor herausreduziert, und zwar entstehen beträchtliche Mengen Methylcyclopropylcarbinol. Durch Destillation über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne mit Kühlfinger konnte gaschromatographisch (4mK, 130°, 20 psi) einheitliches Fluormethylcyclopropylcarbinol erhalten werden. Es empfiehlt sich also, bei Reduktionen von fluorhaltigen Verbindungen stets bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten.

8. Reduktion von Chlormethylcyclopropylketon zum Chlormethylcyclopropylcarbinol mit Lithiumaluminiumhydrid.

6 g (0,05 Mol) Chlormethylcyclopropylketon in 20 ccm absolutem Äther wurden in wenigen Minuten unter Eiskühlung und Rühren zu einer Suspension von 0,75 g (0,02 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ccm absolutem Äther tropfenweise zugegeben und anschliessend zwei Stunden unter Eiskühlung weitergerührt. Nach Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels mit Wasser erfolgte alkalische Aufarbeitung. Die Ätherphase wurde abdekantiert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abzug des Äthers und folgender Destillation konnte eine farblose Flüssigkeit erhalten werden.

$Sdp._{17}$: 70-72°.

Ausbeute: 3,2 g (53 % d.Th.)

Die Substanz ist gaschromatographisch einheitlich (4mK, 130°, 20 psi).

Das Infrarotspektrum zeigt neben den Banden für Dreiring die für eine sekundäre OH-Gruppierung charakteristische Absorption bei 1090 cm^{-1}.

Analyse:

Einwaage: 4,864 mg - CO_2: 8,88 mg - H_2O: 3,30 mg

Einwaage: 32,754 mg - n/50 $AgNO_3$-Lösung: 13,55 ccm

C_5H_9OCl (120,58) Ber.: C 49,91 % H 7,54 % Cl 29,47 %

Gef.: C 49,82 % H 7,59 % Cl 29,33 %

9. Reduktion von Brommethylcyclopropylketon zum Brommethylcyclopropylcarbinol mit Lithiumaluminiumhydrid.

8,2 g (0,05 Mol) Brommethylcyclopropylketon wurden in 20 ccm absolutem Äther gelöst und tropfenweise in wenigen Minuten unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 0,75 g (0,14 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 70 ccm absolutem Äther zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei 0° wurde analog zu vorher beschriebenem Versuch aufgearbeitet. Die Destillation ergab eine farblose, etwas zähflüssige Substanz.
$Sdp._{15}$: 78-81°.
Ausbeute: 4,1 g (48 % d.Th.)

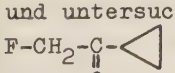
Der erhaltene Alkohol war gaschromatographisch einheitlich (4mK, 130°, 20 psi).

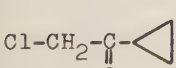
Das Infrarotspektrum zeigte die für sekundäre OH-Gruppierung charakteristische Absorption bei 1090 cm^{-1}; intensive Dreiringbanden waren bei 820 und 1020 cm^{-1} vorhanden.

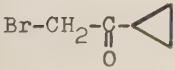
Analyse:
Einwaage: 4,691 mg - CO_2: 6,35 mg - H_2O: 1,87 mg
Einwaage: 30,888 mg - n/50 $AgNO_3$-Lösung: 9,46 ccm
C_5H_9OBr (165,04) Ber.: C 36,84 % H 4,33 % Br 49,02 %
Gef.: C 36,94 % H 4,46 % Br 48,94 %

10. Untersuchung auf Hydrolysebeständigkeit der dargestellten Halogenmethylcyclopropylketone.

Je 0,5 g der entsprechenden Ketone wurden mit je 10 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Die wässrige Phase wurde zur Prüfung auf Halogen abdekantiert und untersucht.


: schwache Trübung mit $La(NO_3)_3$-Lsg., über Nacht geringe Ausflockung von LaF_3 aus schwach essigsaurer Lösung.


: Fällung von AgCl mit $AgNO_3$-Lsg. aus schwach salpetersaurer Lösung.


: starke Fällung von AgBr mit $AgNO_3$-Lsg. aus schwach salpetersaurer Lösung.

11. Weitere Untersuchungen über Hydrolysebeständigkeit des Fluormethylcyclopropylketons.

11.1 0,5 g Fluormethylcyclopropylketon wurden mit 5 ccm Wasser (p_H-Wert 6,6) 7 Stunden lang bei 70° gehalten. Dieser p_H-Wert entspricht dem bei der Oximierung. Nach der angegebenen Zeit wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abgezogen.

Prüfung auf Fluorgehalt:

a) in der wässrigen Phase mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: schwach positiv; Fällung von LaF_3 über Nacht.
Alizarinlack : positiv; langsame Gelbfärbung.

b) im Ätherrückstand mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; dicke Fällung von LaF_3.
Alizarinlack : positiv; sofortige Gelbfärbung.

11.2 0,5 g Fluormethylcyclopropylketon wurden mit 5 ccm verdünnter Natronlauge vom p_H 8,0 versetzt und 7 Stunden lang bei 70° gehalten. Nach dieser Zeit wurde ausgeäthert, die ätherische Phase getrocknet und im Anschluss daran der Äther abgezogen.

Prüfung auf Fluorgehalt:

a) in der wässrigen Phase mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; geringe Trübung, jedoch keine Ausfällung.
Alizarinlack : positiv; nach längerem Stehen Gelbfärbung.

b) im Ätherrückstand mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; starke Fällung von LaF_3.
Alizarinlack : positiv; sofort Gelbfärbung.

11.3 Die Rückstände der Ätherphasen von beiden vorher beschriebenen Hydrolyseversuchen wurden vereinigt mit 10 ccm einer Lösung von 4,8 g Natriumhydroxid in 140 ccm Wasser und 140 ccm Methanol 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach kurzer Zeit war das Reaktionsgemisch gelb gefärbt, später rot und geringe Niederschlagsbildung trat dazu auf. Nach Abkühlung wurde aus-

geäthert, die Ätherphase getrocknet und anschliessend der Äther abgezogen. Es verblieb ein roter Rückstand.

Prüfung auf Fluorgehalt:

a) in der wässrigen Phase mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; dicker Niederschlag von LaF_3.
Alizarinlack : positiv; sofortige Gelbfärbung.

b) im Ätherrückstand mit

$La(NO_3)_3$-Lösung: negativ; keine Trübung.
Alizarinlack : negativ; keine Gelbfärbung.

12. Darstellung des p-Toluolsulfonates vom Fluormethylcyclopropylcarbinol über das Alkoholat.

Da die Darstellung des Tosylates nach der üblichen Methode - Alkohol gelöst in Pyridin und Zugabe von p-Toluolsulfochlorid - nur eine unvollständige Umsatzung ergab und so nicht zum Ziele führte, wurde ein anderer Weg gewählt.

12.1 Darstellung des Alkoholates mit Natriumhydrid.

1 g (0,01 Mol) Fluormethylcyclopropylcarbinol, gelöst in 5 ccm absolutem Äther, wurde tropfenweise zu einer Suspension von 0,5 g (0,01 Mol) Natriumhydrid (50 %ig) in 30 ccm absolutem Äther unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei trat Gelbfärbung der Lösung ein und Abscheidung eines farblosen Niederschlages auf. Das Natriumhydrid hatte sich vollkommen umgesetzt.

Zu dem gebildeten Alkoholat wurden nunmehr 1,8 g (0,01 Mol) frisch umkristallisiertes p-Toluolsulfochlorid, in 20 ccm absolutem Äther gelöst, portionsweise zugegeben. Im Anschluss daran wurde einen Tag lang gerührt, einen halben Tag am Rückfluss gekocht und danach einen weiteren halben Tag bei Raumtemperatur das Reaktionsgemisch stehengelassen. Die Gelbfärbung war alsbald verschwunden und ein weisser, feinkristalliner Niederschlag hatte sich abgeschieden. Von diesem Niederschlag wurde abzentrifugiert und der Äther abgegossen. Nach

Abdestillation des Äthers konnte ein schwach gelb gefärbtes Produkt erhalten werden, das bei Abkühlung durchkristallisierte. Die Kristalle schmolzen bei Raumtemperatur jedoch sofort.

Die Prüfung auf Fluor im Tosylat mit $La(NO_3)_3$-Lösung und mit Alizarinlack war positiv, allerdings konnte auch in dem wasserlöslichen Niederschlag bei Verwendung von Alizarinlack als Reagenz eine beträchtliche Menge Fluor nachgewiesen werden.

Das Infrarotspektrum zeigte die für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung charakteristischen Banden bei 1180 cm^{-1} und 1380 cm^{-1} an. Alkohol konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

12.2 Darstellung des Alkoholates mit Natrium.

4 g (0,04 Mol) Fluormethylcyclopropylcarbinol wurden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und mit 883,5 mg (0,04 Mol) fein zerkleinertem Natrium versetzt. Es trat sofort lebhafte Reaktion ein, alsbald entstand eine milchige Trübung mit anschliessender Ausflockung des gebildeten Alkoholates. Das Reaktionsgemisch wurde, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, 2 Stunden gelinde erwärmt und im Anschluss daran über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich das Natrium vollkommen umgesetzt und die Reaktionslösung war stark gelb gefärbt. Zu diesem Ansatz wurden nunmehr 6,856 g (0,04 Mol) p-Toluolsulfochlorid, in 30 ccm absolutem Äther gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Gelbfärbung verschwand dabei nach kurzer Zeit und ein farbloser, kristalliner Niederschlag bildete sich, von dem nach 48-stündiger Reaktionszeit abzentrifugiert wurde. Nach Abzug des Äthers verblieb ein farbloser, zähflüssiger Rückstand, der bei Abkühlung durchkristallisiert. Bei Raumtemperatur aber schmolzen die Kristalle sofort wieder.
Ausbeute: 9,2 g (74 % d.Th.)

Das Infrarotspektrum zeigte keine OH-Bande mehr. Die für die $-O-SO_2-R$ Gruppierung charakteristischen Banden bei 1180 und 1380 cm^{-1} waren ausgeprägt vorhanden.

Das Tosylat konnte durch Umkristallisation und durch Umlösen nicht weiter gereinigt werden und wurde so der Hydrolyse und der Acetolyse unterworfen.

Analyse:

Einwaage: 32,36 mg - 0,01 n $Ba(NO_3)_2$-Lsg.: 24,12 ccm

$C_{12}H_{15}O_3SF$ (258,30) Ber.: S 11,95 %

Gef.: S 12,40 %

13. Umsetzung des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

13.1 Hydrolyse.

4 g (0,01 Mol) p-Toluolsulfonat des Fluormethylcyclopropylcarbinols wurden in 200 ccm einer Wasser-Aceton-Mischung im Verhältnis 1:4 in Gegenwart von 8 g Calciumcarbonat 15 Tage lang bei einer Temperatur von 60° hydrolysiert. Nach Abfiltration vom Calciumcarbonat und Verdünnung des Reaktionsgemisches mit 1 l Wasser erfolgte Zugabe von Kochsalz bis zur Sättigung. Anschliessend wurde die wässrige Lösung 4 mal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther nach Trocknung über Natriumsulfat abdestilliert. Es verblieb ein gelber Rückstand, der gaschromatographisch (4mK, 130°, 20 psi) analysiert 2 Peaks ergab, wobei der grössere (etwa 80 %) dem Fluormethylcyclopropylcarbinol zugeordnet werden konnte. Bei dem anderen Peak handelt es sich um Methylcyclopropylketon.

13.2 Acetolyse.

4 g (0,01 Mol) des p-Toluolsulfonates vom Fluormethylcyclopropylcarbinol wurden in 150 ccm absolutem Eisessig gelöst und unter Zusatz von 4 g (0,05 Mol) wasserfreiem Natriumacetat 15 Tage bei 60° gerührt. Im Anschluss daran wurde mit 1 l Wasser verdünnt, mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt und ausgeäthert, und zwar viermal mit je 150 ccm. Die Ätherextrakte wurden vereinigt über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels verblieb ein gelber Rückstand, der der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unterworfen wurde.

13.3 Reduktion der Acetate von der Acetolyse des Fluormethylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates.

Zu einer Suspension von 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm

absolutem Äther wurden in ca. 30 Minuten 5 g ätherische Acetatlösung bei Raumtemperatur zugetropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und danach aufgearbeitet. Die tropfenweise Zugabe von Wasser unter Kühlung zur Zerstörung des überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids hatte zur Folge, dass sich die gebildeten Hydroxide körnig absetzten, so dass der Äther abdekantiert werden konnte. Nach Trocknung über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der verbleibende gelbe Rückstand gaschromatographisch (4mK, 130°, 20 psi) analysiert. Es konnte kein Fluormethylcyclopropylcarbinol mehr gefunden werden. Es wurden 19 % 3-Penten-1-ol, 19 % Methylcyclopropylcarbinol und etwas Äthanol gefunden. Der 4. Peak konnte nicht identifiziert werden. In dem Substanzgemisch konnte kein Fluor mehr nachgewiesen werden.

14. Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure zur Darstellung von 1-Fluor-5-brompenten-2.

14.1 2 g (0,02 Mol) Fluormethylcyclopropylcarbinol wurden mit 8 ccm 48 %iger Bromwasserstoffsäure versetzt und 5 Stunden zwischen 0 und +5° gerührt. Nach Abtrennung der organischen Phase und anschliessender gaschromatographischer Untersuchung (2mK, 70°, 40 psi) zeigte sich nur unverändertes Fluormethylcyclopropylcarbinol.

Die organische Substanz wurde daher zu der wässrig-sauren Phase zurückgegeben und 4 Stunden auf 50-60° erwärmt, wobei gerührt wurde. Anschliessende Abtrennung der organischen Phase und gaschromatographische Untersuchung unter gleichen Bedingungen wie bei 14.1 angegeben zeigte, dass der eingesetzte Alkohol vollkommen umgesetzt war, jedoch das Umsetzungsprodukt nicht auf einer K-Säule erscheint. Zwei kleine Peaks zu Anfang des Gaschromatogramms konnten nicht identifiziert werden. Es handelt sich dabei wohl um Zersetzungsprodukte.

14.2 1 g (0,01 Mol) Fluormethylcyclopropylcarbinol, 4 ccm 48 %ige Bromwasserstoffsäure und 1 Spatelspitze Zinkbromid

wurden 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die abgetrennte organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert, und zwar wiederum auf einer 2m K-Säule, um festzustellen, ob noch nicht umgesetzter Alkohol vorhanden war. Das Gaschromatogramm zeigte 3 Peaks, wobei der letzte Peak dem Fluormethylcyclopropylcarbinol zugeordnet werden konnte. Die beiden vorderen kleinen Peaks waren in ihrer Retentionszeit identisch mit denen des 1. Ansatzes (s. 14.1). Das Umsetzungsprodukt erschien jedoch nichtauf der K-Säule.

14.3 2 g (0,02 Mol) Fluormethylcyclopropylcarbinol wurden mit 10 ccm 48 %iger Bromwasserstoffsäure versetzt und nach Zugabe einer Spatelspitze Zinkbromid 5 Stunden unter Rühren auf 70° erwärmt. Nach dieser Zeit wurde nach Abkühlung die Reaktionslösung dreimal mit je 15 ccm Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend das nach Ätherabzug verbleibende braun gefärbte Produkt destilliert.
$Sdp._{14}$: 96-97°

Die gaschromatographische Analyse der schwach gelb gefärbten Substanz auf einer 2m Q-Säule bei 170° und 2,5 atü Heliumdruck ergab einen grossen Peak, der dem Umsetzungsprodukt zugeordnet werden kann. Kleine Verunreinigungen waren noch vorhanden, wie das Gaschromatogramm zeigte.

Die Prüfung der Substanz auf Doppelbindung mit Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff und mit Tetranitromethan verlief negativ.

Das Infrarotspektrum war sehr bandenarm und zeigte nur Absorption bei 926, 1200 und 1255 cm^{-1}.

Von der Substanz wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durchgeführt:
Substanzeinwaage: 82,05 mg
Benzoleinwaage : 10,0063 g
Δ T : 0,190°

Nach $MG = \frac{\text{Substanzeinwaage x } 5{,}10}{\Delta \text{ T x Lösungsmitteleinwaage}}$ konnte ein Wert von 220,6 ermittelt werden. Der berechnete Wert für die angenommene Verbindung $Br\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br$ beträgt 227,8.

Analyse:

Einwaage: 3,145 mg - CO_2: 3,04 mg - H_2O: 1,04 mg
Einwaage:19,127 mg - n/50 $AgNO_3$-Lsg.: 8,38 ccm
$C_5H_8Br_2$ (227,8) Ber.: C 26,34 % H 3,52 % Br 70,12 %
Gef.: C 26,38 % H 3,70 % Br 70,01 %

14.4 Die Wiederholung des Ansatzes mit 2 g (0,02 Mol) Alkohol und 10 ccm 48 %iger Bromwasserstoffsäure unter Zusatz einer Spatelspitze Zinkbromid ergab nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden bei 70° und anschliessender Destillation des Rückstandes der Ätherauszüge eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit.
$Sdp._{10}$: 88-89°.
Ausbeute: 2 g

Infrarotspektrum und Gaschromatogramm waren identisch mit denen der ersten Substanz von 14.3

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 225 (berechneter Wert 227,8).

Analyse:

Einwaage: 25,28 mg - 0,01 n Natronlauge: 22,04 ccm
$C_5H_8Br_2$ (227,8) Ber.: Br 70,12 %
Gef.: Br 69,66 %

Fluor konnte in der Verbindung nicht mehr nachgewiesen werden. Die Prüfung auf Doppelbindung mit Tetranitromethan verlief negativ, ebenso die mit Bromlösung.

14.5 Um den genauen Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure zu studieren, wurden 4 g (0,04 Mol) Alkohol mit 16 ccm 48 %iger Bromwasserstoffsäure versetzt und nach einer Reaktionsdauer von 5 Stunden zwischen 0 und +5°, wobei stark gerührt wurde, eine Probe entnommen, die gaschromatographisch analysiert (2mK, 100°, 2 atü) folgendes ergab: neben nicht umgesetzten Alkohol waren 3 Substanzen gebildet worden, deren Identifizierung nur durch präparative Trennung auf einer Säule und anschliessende Infrarotspektroskopie möglich erscheint.

Nach weiteren 5 Stunden Reaktionszeit wurde wiederum eine Probe zur gaschromatographischen Untersuchung entnommen. Es zeigte sich das gleiche Bild im Vergleich zur ersten Probe, bloss hatte sich das Verhältnis der einzelnen Peaks in dem Mengenanteil zueinander verschoben. Es war jedoch in grossem Anteil unveränderter Fluormethylcyclopropylcarbinol vorhanden. An diesem Bild änderte sich auch nichts nach Untersuchung einer Probe nach 13,5-stündiger Reaktionszeit. Nach Extraktion mit Äther, Trocknung der Ätherphase über Natriumsulfat, Abdampfen des Äthers und anschliessender Destillation des Rückstandes konnte eine farblose Substanz erhalten werden.
$Sdp._{14}$: 94-96°.
Ausbeute: 5 g

14.6 Ein Ansatz von 2 g (0,02 Mol) Fluormethylcyclopropylcarbinol und 10 ccm 63 %ige Bromwasserstoffsäure bei Raumtemperatur und kräftigem Rühren ergab nach 2 Tagen Reaktionsdauer bei der gaschromatographischen Untersuchung auf einer 2m Q-Säule bei 170° und 2,5 atü Heliumdruck 2 Peaks, wobei der 2. grössere Peak dem der Substanz vom $Sdp._{14}$ 96-97° des Ansatzes 14.3 entsprach. Der 1. Peak konnte nicht identifiziert werden. Die 2. Probeentnahme geschah nach weiteren 2 Tagen Reaktionszeit. Die gaschromatographische Analyse ergab keine wesentliche Unterschiede zum Ergebnis der 1. Probe.

15. Umsetzung von Brommethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Zinkbromid.

4 g (0,025 Mol) Brommethylcyclopropylcarbinol wurden unter Zusatz einer Spatelspitze Zinkbromid mit 20 ccm 48 %iger Bromwasserstoffsäure 8 Stunden bei 70° behandelt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgte Ausätherung der wässrig-sauren Phase, und zwar dreimal mit je 30 ccm Äther. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt über Natriumsulfat getrocknet und nach Abzug des Äthers der verbleibende schwarze Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen.
$Sdp._{10}$: 89-92°.
Ausbeute: 4 g

Das Infrarotspektrum und das Gaschromatogramm sind identisch mit der beschriebenen Substanz vom Versuch 14.3. Man kommt unter diesen Reaktionsbedingungen zu dem gleichen Endprodukt wie bei der Umsetzung von Fluormethylcyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure.

Die Prüfung auf Doppelbindung mit Tetranitromethan und mit Brom verlief negativ.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab einen Wert von 224; berechnet wurde 227,8.

Analyse:
Einwaage: 18,54 mg - 0,01 n Natronlauge: 15,81 ccm
$C_5H_8Br_2$ (227,8) Ber.: Br 70,12 %
Gef.: Br 68,17 %

16. Hydrolyse der Dibromverbindung.

12 g des bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Fluormethylcyclopropylcarbinol anfallendes Bromidgemisch - das Kernresonanzspektrum deutet auf ein solches hin - wurden 10 Tage lang in einer Suspension von Silberoxid, das aus 17,5 g Silbernitrat durch Fällung mit 10 %iger Natronlauge hergestellt wurde, in 300 ccm Wasser bei Raumtemperatur hydrolisiert. Nach Abfiltration vom Silberoxid und Sättigen der wässrigen Lösung mit Natriumchlorid erfolgte dreimalige Ätherextraktion mit je 100 ccm. Die vereinigten Ätherlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Lösungsmittels konnte ein farbloser Rückstand erhalten werden.
Ausbeute: 1 g

Das Infrarotspektrum zeigte Absorption bei 820 und 1020 cm^{-1}, Banden, die auf Dreiring hindeuten.

Das Kernresonanzspektrum zeigte auch eindeutig das Vorliegen einer Dreiringverbindung an. Über die genaue Struktur konnte jedoch nichts ausgesagt werden.

17. Oximierung des Fluormethylcyclopropylketons.

17.1 Zu einer Lösung von 10 g (0,15 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ccm Wasser und 200 ccm n Natronlauge wurden

5 g (0,05 Mol) Fluormethylcyclopropylketon zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 7,5 Stunden bei 70° gerührt, nach Abkühlung dreimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt und die Ätherphase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillation des Äthers konnte ein schwach rosa gefärbter Rückstand erhalten werden, der durch Abkühlung nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.
Ausbeute: 5,1 g (89,5 % d.Th.)

Fluorbestimmung in der Substanz.

Zum qualitativen Fluornachweis wurde die Substanz mit Natriumperoxid aufgeschlossen, das Aufschlussgut mit Wasser ausgelaugt, mit Eisessig angesäuert, mit Natriumacetat abgepuffert und einerseits mit einer wässrigen Lösung von Lanthannitrat und andererseits mit Alizarinlacklösung versetzt. Beide Nachweisreaktionen waren negativ. Das gesamte Fluor konnte in der wässrigen Lösung nachgewiesen werden.

17.2 Zu 4,5 g (0,07 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 4,5 g (0,05 Mol) wasserfreiem Natriumacetat in 12 ccm Wasser wurden 3 g (0,03 Mol) Fluormethylcyclopropylketon in 9 ccm Methanol gelöst zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 7 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen und danach aufgearbeitet: mit ca 100 ccm Wasser verdünnt, die wässrige Phase dreimal mit je 30 ccm Äther ausgeschüttelt und nach Trocknung der Ätherphase über Natriumsulfat der Äther abgezogen. Als Rückstand verblieb ein rötlich gefärbtes Produkt, von dem eine qualitative Fluorbestimmung durchgeführt wurde. Mit Lanthannitratlösung konnte nach Aufschluss der Substanz in schwach essigsaurem Milieu ein dicker Niederschlag von Lanthanfluorid erhalten werden. Alizarinlack wurde beim Eintropfen in die essigsaure Lösung der Substanz nach gelb verfärbt. Aber auch die Prüfung auf Fluor mit beiden Reagentien in der wässrigen Lösung war positiv, d.h. ein Teil des Fluors war auch bei diesem Ansatz unter milden Reaktionsbedingungen abgespalten worden.
Ausbeute: 5 g (89 % d.Th.)

18. Semicarbazondarstellung von Fluormethylcyclopropylketon.

1 g (0,01 Mol) Fluormethylcyclopropylketon wurde mit 4 ccm einer Lösung von 5 g Semicarbazidchlorhydrat und 4,1 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Wasser versetzt. Nach einigen Minuten Reaktionszeit begann beim Schütteln Abscheidung des gebildeten Semicarbazons. Das Reaktionsgemisch hatte sich stark erwärmt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen. Trocknung der Kristalle über Calciumchlorid i.V.
Schmp. 143-144°.
Ausbeute: 1,3 g (93 % d.Th.)

Der qualitative Nachweis auf Fluor in dem Semicarbazon war sowohl mit Lanthannitrat als auch mit Alizarinlack positiv, ebenso der Stickstoffnachweis nach Lassaigne.

In der wässrigen Lösung konnte auch etwas Fluor nachgewiesen werden.

Die gefundenen Ergebnisse beider Versuche konnten durch Wiederholung der Ansätze bestätigt werden.

19. Darstellung von Acetylfluorid.[57)]

50 g (0,86 Mol) bei 140° im Vakuum getrocknetes Kaliumfluorid wurden in 170 ccm Eisessig suspendiert. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren bei einer Wasserbadtemperatur von 40° tropfenweise 52,2 g (0,6 Mol) Acetylchlorid zugesetzt. Nach einer Stunde Reaktionsdauer wurde die Temperatur auf 60° erhöht und das gebildete Acetylfluorid überdestilliert. Zwischen 20-35° ging die Hauptmenge des farblosen Produktes über. Nach Fraktionierung über eine Kolonne konnte reines Acetylfluorid erhalten werden.
Sdp. 25-26° (Literatur: Sdp. 20-22°).
Ausbeute: 26 g (71,1 % d.Th.)

20. Darstellung von Fluoraceton mit Acetylfluorid.[56)]

Zu 250 ccm ätherischer Diazomethanlösung (0,1 Mol) wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 15 g (0,24 Mol) Acetylfluorid zugetropft. Stickstoffentwicklung konnte dabei nicht festge-

stellt werden. Nach einigen Minuten erfolgte Zugabe von 2,5 g wasserfreiem Fluorwasserstoff zu der Reaktionsmischung, die über Nacht stehenblieb. Überschüssiger Fluorwasserstoff wurde durch Zugabe von 7,5 g Kaliumfluorid entfernt, wobei die Mischung 24 Stunden stehengelassen wurde. Nach Filtration erfolgte Abdestillation des Äthers. Es blieb kein Rückstand übrig.

Auch bei der Wiederholung des Ansatzes unter gleichen Bedingungen, die von Oláh und Kuhn angegeben wurden, konnte kein Fluoraceton gewonnen werden. Wie sich bei der Überprüfung der angegebenen Arbeitsvorschrift herausstellte, haben die Autoren nach unseren bisherigen Erfahrungen ein falsches Molverhältnis Diazomethan zu Säurechlorid gewählt. Es muss gerade im umgekehrten Verhältnis stehen, d.h. 2-3 Mol Diazomethan auf 1 Mol Säurechlorid.

21. Darstellung von Fluoraceton mit Acetylchlorid.

18 g (0,2 Mol) frisch destilliertes Acetylchlorid, gelöst in 90 ccm absolutem Äther, wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 1 l ätherische Diazomethanlösung (0,4 Mol) innerhalb 2 Stunden eingetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht stand, erfolgte tropfenweise Zugabe von 4 g wasserfreiem Fluorwasserstoff. Heftige Reaktion trat ein. Nach 24-stündigem Stehen wurden 5 g Kaliumfluorid zur Entfernung überschüssigen Fluorwasserstoffs zugesetzt und nach abermaligem 24-stündigen Stehen davon abfiltriert und anschliessend der Äther abdestilliert. Die anschliessende Destillation des gelben Rückstandes über eine Vigreux-Kolonne ergab eine hellgelbe Flüssigkeit.
Sdp. 77-79°.
Ausbeute: 8,2 g (53 % d.Th.)

22. Hydrolysebeständigkeit des Fluoracetons.

0,5 g Fluoraceton wurden mit 10 ccm Wasser versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Fluoraceton löste sich vollständig im Wasser auf. Nach weiterem 24-stündigen Stehen erfolgt eine qualitative Fluorbestimmung. Dazu wurde die wässrige Lösung mit Natriumacetat abgepuffert und mit

Lanthannitratlösung versetzt. Trübung und schliesslich Niederschlagsbildung zeigten Fluor an. Die Prüfung mit Alizarinlack war ebenfalls positiv.

23. Semicarbazon vom Fluoraceton.

0,5 g (0,01 Mol) Fluoraceton wurden mit 3 ccm einer Lösung von 5 g Semicarbazidchlorhydrat und 4,1 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Wasser versetzt. Es trat unter starker Wärmeentwicklung sofortige Reaktion ein, wobei sich das gebildete Semicarbazon feinkristallin abschied. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wurde vom Niederschlag abgenutscht, der mit Wasser gut ausgewaschen und anschliessend über Calciumchlorid im Exsiccator getrocknet wurde.
Schmp. 130-131° (Literatur: 131,5°).
Ausbeute: 0,8 g (99 % d.Th.)

Prüfung auf Fluor:

a) in der wässrigen Lösung mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; Trübung, dann geringe Niederschlagsbildung.
Alizarinlack : positiv; schwache Gelbfärbung.

b) in der Substanz mit

$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; dicker Niederschlag.
Alizarinlack : positiv; rasche Verfärbung nach gelb.

24. Oximierung des Fluoracetons.

1 g (0,02 Mol) Fluoraceton, gelöst in 3 ccm Methanol, wurde mit 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 1,5 g Hydroxylaminhydrochlorid in 4 ccm Wasser versetzt. Beim Zugeben der beiden Lösungen trat Erwärmung ein. Nach 7-tägigem Stehen hatte sich das Oxim als gelbes Öl auf der wässrigen Phase abgeschieden. Zur Kristallisation konnte es nicht gebracht werden.
Ausbeute: 1,1 g (86,2 % d.Th.)

Prüfung auf Fluor:

a) in der wässrigen Phase mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; geringe Niederschlagsbildung.
Alizarinlack : positiv; schwache Gelbverfärbung.

b) in der Substanz mit
$La(NO_3)_3$-Lösung: positiv; starke Niederschlagsbildung.
Alizarinlack : positiv; rasche Gelbverfärbung.

Auch in diesen Fällen tritt wie beim Fluormethylcyclopropylcarbinol unter bestimmten Bedingungen ein teilweises Abhydrolisieren des Fluors ein.

25. Darstellung von Cyclobutanol.[68)]

Das Gemisch von 8 g (0,1 Mol) Cyclopropylcarbinol, 75 ccm Wasser und 6,6 ccm konzentrierte Salzsäure wurde 2 Stunden bei 80° im Wasserbad gerührt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgte Neutralisation der Säure mit 2,9 g Kaliumhydroxid in 10 ccm Wasser. Die vollständige Neutralisation wurde jedoch durch tropfenweise Zugabe von wässriger Kaliumcarbonatlösung erreicht. Nach dreimaligem Ausschütteln der wässrigen Lösung mit je 30 ccm Äther, Trocknung der vereinigten Ätherlösungen über Natriumsulfat und anschliessende Abdestillation des Äthers ergab einen farblosen Rückstand, der fraktioniert wurde. Nach zweimaliger Destillation über eine Vigreux-Kolonne konnte gaschromatographisch einheitliche Substanz gewonnen werden.
Sdp. 122-123°.
Ausbeute: 4,5 g (63 % d.Th.)

Das Präparat diente als Vergleichssubstanz.

---

68) M.C. Caserio, W.H. Graham und J.D. Roberts, Tetrahedron 11, 171 (1960).

V. Kinetische Messungen.

A. Methode der Messung.

Eine abgewogene Menge des reinen Esters (in der Grössenordnung von 0,01 Mol) wurde in reinem absoluten Äthanol gelöst und gleichmässig auf 9 Ampullen verteilt, die nach kurzer Abkühlung zugeschmolzen wurden. Anschliessend wurden die Ampullen zur Zeit t=0 in einen Thermostaten gebracht, der auf 60° gehalten war. Die Temperaturschwankungen betrugen im Mittel ± 0,1°. Die Zeit, die zwischen der Herstellung der Lösung und dem Einsetzen der Ampullen in den Thermostaten lag und etwa 15 Minuten betrug, wurde stets vernachlässigt. Das ist zulässig, denn während dieser Zeit fand noch keine Umsetzung des Esters statt, wie die durch den Nullpunkt verlaufenden Titrierkurven letztlich beweisen. Nach bestimmten Zeitabständen wurde eine Ampulle entnommen, jeweils 2 Minuten unter fliessendem Wasser abgekühlt, geöffnet und 10,0 ccm entnommen, die der Titration mit n/50 Natronlauge unterworfen wurden.

Die Titrationen der entstandenen Naphthylsulfonsäure zur Erfassung des Gesamtumsatzes wurden vollautomatisch durchgeführt, und zwar mit dem Potentiograph E 336 der Metrohm AG, Herisau/Schweiz.

B. Berechnung.

Zunächst wurde der theoretische Verbrauch an n/50 Natronlauge bei vollständiger Verseifung des Esters berechnet. Dieser ergibt sich aus der Einwaage und dem Verhältnis Gesamtmenge des Lösungsmittels zu vorgelegter Menge, wobei der Faktor der Lauge berücksichtigt werden muss.

Der prozentuale Umsatz zur Zeit t ergibt sich anschliessend aus dem Verhältnis des Verbrauches von Natronlauge in ccm mal 100 zu ccm theoretische Menge Natronlauge.

Aus der Einwaage minus umgesetzter Substanz unter Berücksichtigung der Zeit wurde die Intervall-Konstante K_I für das Intervall zwischen zwei Messungen berechnet.

Es gilt hierfür

$$K_I = \frac{2{,}303\ (\log y_1 - \log y_2)}{t_2 - t_1}$$

wobei

y_1 = Einwaage minus umgesetzter Substanz bei der Zeit t_1

y_2 = Einwaage minus umgesetzter Substanz bei der Zeit t_2

bedeutet.

Aus dem Mittelwert der Intervall-Konstanten erhält man dann die Reaktionskonstante K.

Neben der rechnerischen Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann man auch ein graphisches Verfahren benutzen. Man trägt zu diesem Zweck den log Einwaage minus umgesetzter Substanz gegen die Zeit auf. Da es sich um eine pseudomonomolekulare Reaktion handelt und die Gleichung

$$\ln y = -kt + \ln a$$

erfüllt ist, wobei y die Konzentration des noch unverbrauchten Esters und a seine Anfangskonzentration zur Zeit t = 0 bedeutet, erhält man eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden lässt sich die Konstante K ermitteln, die die Dimension sec^{-1} hat.

Tabelle 1 (s.Diagramm 1)

Buten-1-yl-4-naphthylsulfonat in absolutem Äthanol.

Einwaage: 0,2756 g Ester, gelöst in 100,0 ccm absolutem Äthanol
Vorlage : 10,0 ccm
Reaktionstemperatur: 60°

Zeit in min.	mg umgesetzter Ester	% Umsatz	log y	$K_I \times 10^{-6}$
180	49,61	18,00	2,35408	
345	55,12	20,00	2,34139	(3,0)
525	67,72	24,57	2,31781	5,0
815	84,39	30,62	2,28151	4,9
1380	109,72	39,81	2,21980	4,9
1920	136,50	49,53	2,14333	4,6

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

525 und 1380 min : $K_I = 4,4 \times 10^{-6}$
345 und 815 min : $K_I = 4,9 \times 10^{-6}$
345 und 1380 min : $K_I = 4,5 \times 10^{-6}$
345 und 1920 min : $K_I = 4,8 \times 10^{-6}$

Mittelwert: $4,8 \times 10^{-6}$ $sec^{-1} \pm 0,008$

Tabelle 2 (s.Diagramm 3)

n-Butyl-naphthylsulfonat in absolutem Äthanol.

Einwaage: 0,2645 g Ester, gelöst in 100,0 ccm absolutem Äthanol
Vorlage : 10,0 ccm
Reaktionstemperatur: 60°

Zeit in min.	mg umgesetzter Ester	% Umsatz	log y	$K_I \times 10^{-6}$
210	31,46	11,89	2,52249	
450	55,25	20,89	2,32066	(3,2)
745	85,91	32,48	2,25186	8,9
1135	118,95	44,97	2,16301	8,8
1645	151,99	57,46	2,05119	8,4
1900	162,57	61,46	2,01212	(7,4)
2450	187,68	70,96	1,88547	8,8

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

450 und 1135 min : $K_I = 8,8 \times 10^{-6}$
450 und 1195 min : $K_I = 8,9 \times 10^{-6}$
1135 und 2450 min : $K_I = 8,1 \times 10^{-6}$

Mittelwert: $8,7 \times 10^{-6}$ $sec^{-1} \pm 0,04$

Tabelle 3 (s.Diagramm 2)

Methyl-2-penten-2-yl-5-naphthylsulfonat in absolutem Äthanol.

Einwaage: 0,3230 g Ester, gelöst in 100,0 ccm absolutem Äthanol
Vorlage : 10,0 ccm
Reaktionstemperatur: 60°

Zeit in min.	mg umgesetzter Ester	% Umsatz	log y	$K_I \times 10^{-5}$
60	104,57	32,37	2,33931	
210	198,39	61,42	2,09556	6,2
255	214,22	66,32	2,03655	5,0
285	225,00	69,66	1,99123	5,8
320	236,73	73,29	1,93586	6,2
365	255,61	79,14	1,82860	$(9,1 \times 10^{-4})$
390	259,97	80,49	1,79955	5,6

Weitere Intervallkonstanten wurden berechnet zwischen:

210 und 285 min : $K_I = 5,3 \times 10^{-5}$

255 und 320 min : $K_I = 5,9 \times 10^{-5}$

Mittelwert: $5,7 \times 10^{-5}$ $sec^{-1} \pm 0,05$

Tabelle 4 (s.Diagramm 4)

Methyl-2-pentanyl-naphthylsulfonat in absolutem Äthanol.

Einwaage: 0,2984 g Ester, gelöst in 100,0 ccm absolutem Äthanol
Vorlage : 10,0 ccm
Reaktionstemperatur: 60°

Zeit in min.	mg umgesetzter Ester	% Umsatz	log y	$K_I \times 10^{-6}$
75	24,57	8,23	2,43748	
285	44,03	14,76	2,40547	(5,8)
360	56,61	18,97	2,38344	1,1
480	76,06	25,49	2,34702	1,2
1335	89,96	30,15	2,31898	1,2
2830	111,17	37,26	2,27238	1,2
4960	149,20	50,00	2,20194	1,3
6850	182,62	61,20	2,06150	1,2

Mittelwert: $1,2 \times 10^{-6}$ $sec^{-1} \pm 0,0001$

A N H A N G

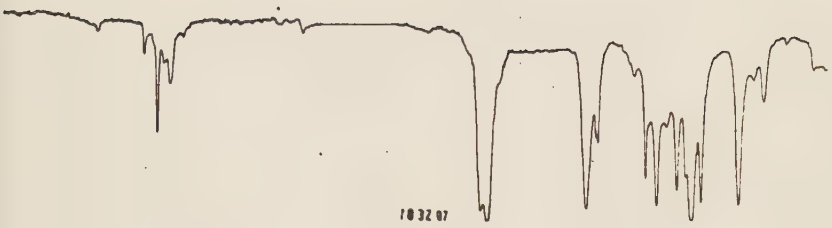


Abb. 1 Infrarotspektrum des Fluormethylcyclopropylketons

Abb. 2 Infrarotspektrum des Fluormethylcyclopropylcarbinols

Abb. 3 Gaschromatogramm von der Hydrolyse des Fluormethyl-cyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates

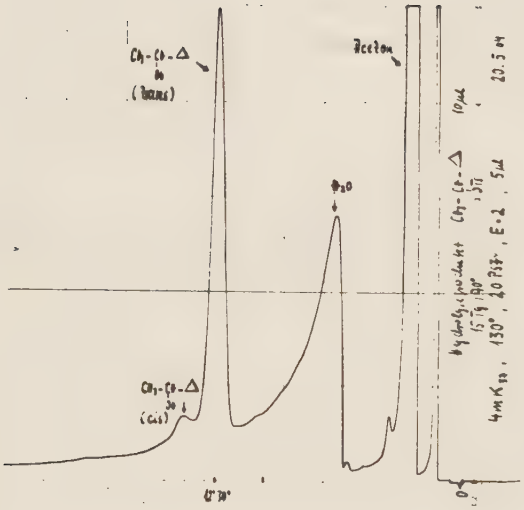


Abb. 4 Gaschromatogramm von der Hydrolyse des Methylcyclopropylcarbinyl-p-toluolsulfonates

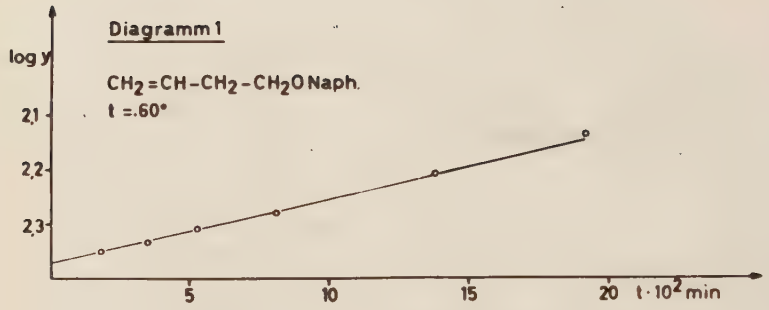


Abb. 5 Kinetische Messung des Buten-1-yl-4-naphthylsulfonates

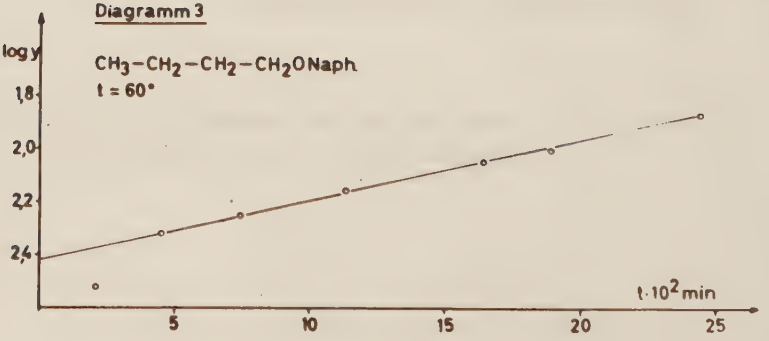


Abb. 6 Kinetische Messung des n-Butyl-naphthylsulfonates

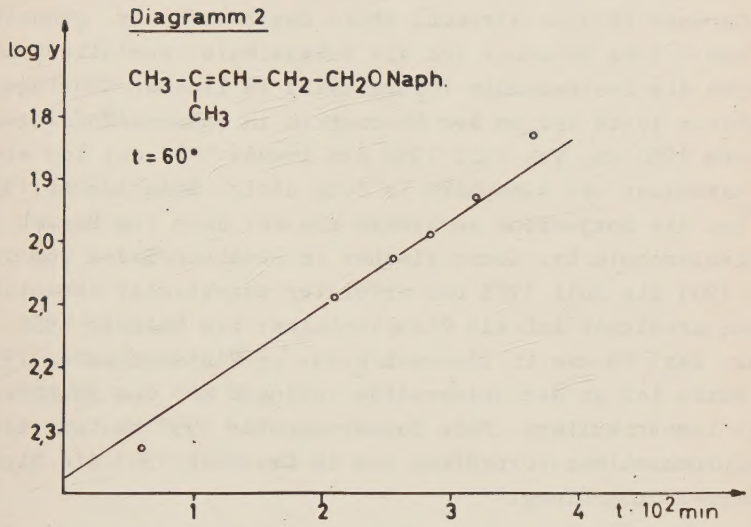


Abb. 7 Kinetische Messung des Methyl-2-penten-2-yl-5-naphthylsulfonates

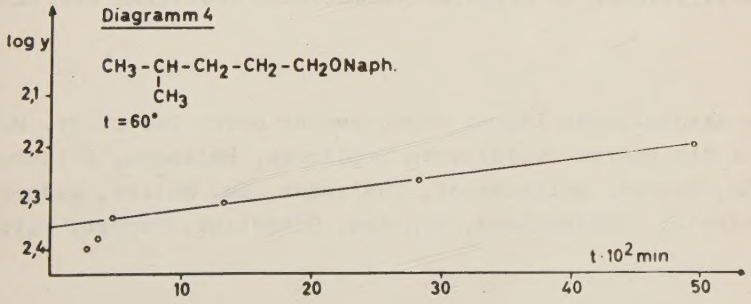


Abb. 8 Kinetische Messung des Methyl-2-pentanyl-naphthylsulfonates

L e b e n s l a u f

Am 6. Juni 1931 wurde ich, Klaus Görler, als zweites Kind des Volksschullehrers Alfred Görler und seiner Ehefrau Käthe geb. Gerlach in Unterwirbach, Kreis Saalfeld/Saale, geboren. Von 1938 - 1942 besuchte ich die Volksschule, anschliessend bis 1946 die Goetheschule (Oberschule) in Ilmenau/Thüringen. Das Abitur legte ich an der Oberschule in Pößneck/Thüringen im Jahre 1950 ab. Vom Juli 1950 bis August 1951 war ich als Chemiearbeiter bei Jenapharm in Jena tätig. Ende August 1951 habe ich die Sowjetzone verlassen müssen. Nach dem Besuch der Chemieschule Dr. Georg Fischer in Stockach/Baden vom Oktober 1951 bis Juli 1953 und erfolgter staatlicher Abschlussprüfung arbeitete ich als Chemotechniker bis Oktober 1954 bei Dr. Karl Thomae in Biberach/Riss. Im Wintersemester 1954/1955 wurde ich an der Universität Tübingen mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert. Ende Sommersemester 1957 bestand ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Dezember 1961 die Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Vom Januar 1962 bis Dezember 1962 führte ich am Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Tübingen meine Diplom-Arbeit aus und begann anschliessend am gleichen Institut mit der Anfertigung meiner Dissertations-Arbeit. Beide Arbeiten führte ich unter Anleitung von Herrn Dozent Dr. M. Hanack aus.

Im Februar 1963 wurde mir die Stelle eines wissenschaftlichen Hilfsassistenten im organisch-chemischen Praktikum übertragen.

Meine akademischen Lehrer waren ausser Herrn Dozent Dr. M. Hanack die Herren Professoren Brodersen, Hellmann, Hölder, Kortüm, Kossel, Möllenstedt, Mühleisen, Eu. Müller, Rüdorff, Schindewolf, Schönenberg, Schramm, Schweizer, Wagner, Wittig.

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen